



KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020008070 A
(43)Date of publication of application: 29.01.2002

(21)Application number: 1020010043214
(22)Date of filing: 18.07.2001

(71)Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.
(72)Inventor: KODAMA NAOKI
TAKAHASHI KUNIO
YOSHIDA MASAYA

(51)Int. Cl. C09D 175 /04

(54) RESIN COMPOSITION FOR COATING AND COATING COMPOSITION FOR CURING

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a resin composition for coatings and a curable coating composition which can give cured coating films having excellent basic properties, inclusive of high luster and high weathering resistance, as well as high hardness and good flexibility and which not only satisfy the above performance requirements but also have a high solid content and thus can meet the resources saving and environmental protection requirements.

CONSTITUTION: The resin composition for coatings comprises a polyol(A1), a polyether polyol(B) and a solvent(C). The weight ratio between said polyol(A1) and said polyether polyol(B) is 50/50 to 90/10. The weight ratio between the sum of said polyol(A1) and polyether polyol(B), and the solvent(C) is 40/60 to 90/10. The polyol(A1) comprises the product of copolymerization of a polymerizable unsaturated monomer composition. The polymerizable unsaturated monomer composition comprises 5.0 to 80.0 wt.% of a hydroxyl-containing polymerizable unsaturated monomer and 20.0 to 95.0 wt.% of another polymerizable unsaturated monomer while having 10.0 to 100.0 wt.% of a ring structure-containing polymerizable unsaturated monomer, per 100 wt.% of said monomer composition.

copyright KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20021029)
Notification date of refusal decision (000000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20051223)
Patent registration number (1005634200000)
Date of registration (20060316)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
 G09D 175/04

(11) 공개번호
 (43) 공개일자

특2002-0008070
 2002년01월29일

(21) 출원번호 10-2001-0043214
 (22) 출원일자 2001년07월18일
 (30) 우선권주장 JP-P-2000-00219765 2000년07월19일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이, 아이다 겐지
 일본
 000-000
 일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1

(72) 발명자 다카하시구니오
 일본
 일본오사카후다카쓰키시니시마찌5-1-101
 고다마나오끼
 일본
 일본스이따시다카시로초9-10-104
 요시다마사야
 일본
 일본효고현히메지시히로하따구혼마찌4초메723-1

(74) 대리인 특허법인코리아나

(77) 심사청구 없음

(54) 출원명 코팅용 수지 조성물 및 경화용 코팅 조성물

요약

본 발명자는 높은 경도의 경화된 코팅 필름 및 동시에 최근의 원료 절감 및/또는 환경 보호 요구를 충족시키는 하이 솔리드(high solid) 조성물을 제공할 수 있는 코팅용 폴리올-함유 수지 조성물 및 경화시 높은 반응성을 가지고 양호한 외관을 갖는 코팅 필름 및 연장된 pots life)를 갖는 코팅물을 제공하는 경화가능한 코팅 조성물을 제공한다.

본 발명은 폴리올 (A1) 또는 (A2), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물에 관한 것이며,

폴리올 (A1) 은 필수 성분으로서 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 함유하고,

폴리올 (A2) 는 필수 성분으로서 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 함유한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 코팅용 수지 조성물 및 경화용 코팅 조성물(경화가능한 코팅 조성물)에 관한 것이다.

코팅용 폴리올-함유 수지 조성물은, 다양한 기재에 그들의 표면을 보호하고 장식하기 위해 적용되는 경화가능한 코팅 조성물 등에 적용된다. 그러한 경화가능한 코팅 조성물은 부서짐이 없는 높은 경도 표면, 즉, 경도 및 유연성뿐만 아니라 고광택의 경화된 코팅 필름을 제공하는 것이 요구되어, 빌딩, 플랜트, 탱크 및 다리와 같은 구조물, 및 자동차, 배, 산업 장비, 다양한 산업 제품 등에 폭넓게 적용될 때, 그것들은 기계적인 충격으로부터 기재 표면을 보호하고 기재 외관을 유지시켜서, 개선된 보호성 및 장식성 및 다른 기능들을 수행할 수 있다. 유연성은 또한 가공성의 개선에 기여한다. 또한, 코팅 필름이 외부의 상황에 노출될 때, 코팅 필름은 높은 수준의 내후성을 보이는 것이 또한 요구되는데, 그 이유는 그러한 기능들이 연장된 기간동안 유지될 수 있다면 유지 비용이 감소할 수 있기 때문이다.

일본 공개 공보 소-64-75571에는, 폴리에스테르 폴리올, 아크릴 폴리올 및 폴리에테르 폴리올 중에서 선택된 하나 이상의 중합체 폴리올과 유기 디이소시아네이트를 반응시켜 얻어지는 우레탄-개질 수지를 주 성분으로서 함유하는 코팅용 수지 조성물을 개시한다. 상기 코팅용 수지 조성물은 알라민 수지와 같은 가교제를 사용하거나 또는 사용하지 않고 코팅 필름을 형성할 수 있고, 경도 및 유연성 사이의 균형잡힌 코팅 필름을 제공할 수 있다. 그러나, 수지 골격에서 일어나는 우레탄 결합 때문에 조성물의 점도가 증가한다. 따라서, 점도 감소를 통한 적용성의 개선 또는 최근의 원료 절감 및/또는 환경 보호 요구를 충족시키는 하이 솔리드 조성물을 제조하는 수단에 대한 여지가 있다.

일본 공개공보 평-09-221627에는, 폴리올-개질 아크릴 수지 및 그에 혼합된 폴리이소시아네이트 화합물을 함유하는 단단한 코팅 형태의 합판 판별을 위한 우레탄 코팅 조성물에서의 사용을 위한 수지 조성물을 개시한다. 상기의 코팅용 수지 조성물은 폴리올-개질 아크릴 수지의 사용으로부터 기인한 용매없는 조성물이며, 따라서 원료 절감 및 환경 보호에 뛰어나다. 그러나, 조성물을 다양한 분야에 적용하기 위해서는, 코팅물 또는 코팅 필름의 경도가 아직 만족스럽지 못하다. 또한, 추가적으로 경도를 증가시켜서, 경도 및 유연성을 동시에 달성할 수 있는 수단에 대한 여지가 있다.

따라서, 이들 코팅용 폴리올-함유 조성물로, 경도 및 유연성을 동시에 갖는 코팅물을 제공하면서, 고광택 및 우수한 내후성의 경화된 코팅 필름을 형성하는 코팅을 제공하는 것이 가능하지 않으며, 따라서 추가적으로 코팅 필름의 성능 및 질

을 개선하는 것이 가능하지 않은데, 이것은 코팅 필름의 경도 및 유연성은 서로 비양립성의 특성이기 때문이다. 하이 솔리드 조성물을 제공함으로써 원료 절감 및 환경 보호 요구를 만족시키면서, 상기에 언급된 성능 요구를 만족시키는 것이 또한 불가능하다.

반면에, 폴리우레탄 수지-기재 코팅물 중에서는, 건조 공정동안 히드록실기와 이소시아네이트기의 반응으로 우레탄 결합을 형성할 수 있는 반응 경화 유형 코팅이 있으며, 상기 반응을 증진시키기 위한 방법들이 공지되어 있는데, 예를 들어 내부 펜던트 산 값을 갖는 수지를 제공하는 것을 포함하는 방법 및 주석 촉매와 같은 외부 촉매를 첨가하는 것을 포함하는 방법이 있다. 그러나, 경화용 반응성이 이들 두가지 기술을 사용하여 충분한 정도로 증가한다면, 문제들이 발생할 수 있는데, 예를 들어 수득된 코팅 필름이 외관이 불량할 수 있고, 두가지 성분 유형의 코팅 조성물의 경우에는 썬 라이프(실용 수명)가 짧아질 수 있다. 따라서, 경화 단계에서 그러한 수지-기재 코팅의 반응성을 충분히 증가시키고, 동시에 형성된 코팅 필름의 외관을 개선시키고 필름의 썬 라이프를 유지하는 수단에 대한 여지가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기에 언급된 기술 분야의 관점에서, 본 발명의 목적은 우수한 기본적 특성-즉 높은 경도 및 양호한 유연성뿐만 아니라 고광택 및 높은 내후성을 포함-을 갖는 경화된 코팅 필름을 제공할 수 있고, 상기의 성능 요구를 만족시킬 뿐만 아니라 하이 솔리드 함량을 가지고, 따라서 원료 절감 및 환경 보호 요구를 충족시킬 수 있는 코팅용 수지 조성물 및 경화가능한 코팅 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 경화 단계에서 높은 반응성을 보이며, 양호한 외관을 갖는 코팅물을 형성할 수 있고, 그들의 썬 라이프를 충분히 유지할 수 있는 경화가능한 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

발명의 개요

본 발명자는 경화가능한 코팅 조성물과 같은 코팅용 폴리올-함유 수지 조성물과 관련된 문제를 세밀하게 검토하여 예의 연구한 결과, 코팅용 수지 조성물이 특정한 비율의 고리 구조를 갖는 폴리올 (A1) 을 함유할 때, 코팅용 수지 조성물이 고광택 및 높은 경도의 경화된 코팅을 제공할 수 있고, 그것이 유연성을 제공할 수 있는 폴리에테르 폴리올 (B) 를 함유할 때, 높은 경도 및 동시에 양호한 유연성을 갖는 경화된 코팅 필름을 제공할 수 있고, 추가적으로 폴리올 (A1) 이 고리 구조로서 특히 시클로알킬기를 가질 때, 내후성이 추가적으로 개선될 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 폴리에테르 폴리올 (B) 가 특정한 양으로 사용될 때, 코팅용 수지 조성물의 바람직한 모드인 하이 솔리드 함량, 경화된 코팅 필름의 상기 언급된 물리적인 특성에 더하여 극적으로 달성될 수 있다는 사실을 발견하였다. 이러한 발견들이 본 발명을 완성되게 한다.

필수 출발 물질로서 특정한 선형 분지된 구조-함유 중합가능 불포화 단량체를 사용함으로써 형성된 폴리올이 코팅용 수지 조성물에서 사용될 때, 수지 조성물의 정도가 감소될 수 있으며(따라서 조성물은 하이 솔리드 함량을 가질 수 있다), 그러나 수득된 코팅 필름은 고리 구조-함유 폴리올 (A1) 이 사용되는 경우와 비교하여 경도가 열등하다. 증가된 히드록실기 함량을 가지도록 설계된 폴리올 (A2) 가 사용될 때, 가교 밀도가 개선되고 정도 감소(하이 솔리드 화합물의 형성) 및 코팅 필름 경도 모두가 동시에 달성될 수 있음이 발견되었다. 광택의 관점에서, 폴리올 (A1) 이 그들의 고리 구조 때문에 바람직하다.

그러한 코팅용 수지 조성물 및 가교제를 함유하는 경화가능한 코팅 조성물에서, 가교제가 필수 구성성분으로서 (블록) 폴리이소시아네이트 화합물을 함유할 때, (1) 경화 단계에서 반응성이 증가할 수 있고, 양호한 외관을 갖는 코팅 필름이 형성될 수 있으며, 추가적으로 코팅물의 썬 라이프가 조성물의 경화를 증진시키기 위해 유기금속 화합물 및 산성 물질을 결합시켜 사용함으로써 충분히 유지될 수 있고, (2) 코팅 조성물이 재빨리 경화가능할 수 있으며, 60 °C 또는 그 이상에서 촉매적 활성을 보이는 온도-감응성 촉매를 사용함으로써 만족스러운 썬 라이프를 유지할 수 있고, 추가적으로 높은 수준의 외관이 생산될 수 있는데, 이것은 경화가능한 코팅 조성물이 일반적으로 실온에서 적용되기 때문이며, 이러한 경우에 그들의 촉매적 활성이 보여지며, 히드록실기와 이소시아네이트기 사이의 반응은 적용후에 즉시 진행되지 않을 것이며, 따라서 코팅 필름의 레벨링을 위한 충분한 시간이 있다.

따라서, 본 발명은 폴리올 (A1), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물을 제공하며,

여기서 상기 폴리올 (A1) 및 상기 폴리에테르 폴리올 (B) 사이의 중량비는 50/50 내지 90/10 이고,

상기 폴리올 (A1) 및 폴리에테르 폴리올 (B) 의 합과 용매 (C) 사이의 중량비는 40/60 내지 90/10 이며,

상기 폴리올 (A1) 은 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합 생성물을 함유하고,

상기 중합가능한 불포화 단량체 조성물은 5.0 내지 80.0 중량% 의 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 20.0 내지 95.0 중량% 의 또다른 중합가능한 불포화 단량체를 함유하며,

동시에 상기 단량체 조성물의 100 중량% 에 대해 10.0 내지 100.0 중량% 의 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 갖는다.

본 발명은 추가적으로 폴리올 (A2), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물을 제공하는데,

여기서 상기 폴리올 (A2) 와 상기 폴리에테르 폴리올 (B) 사이의 중량비는 50/50 내지 90/10이고,

상기 폴리올 (A2) 및 폴리에테르 폴리올 (B)의 합과 용매 (C)의 중량비는 40/60 내지 90/10이며,

상기 폴리올 (A2) 는 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합 생성물을 함유하고,

상기 중합가능한 불포화 단량체 조성물은 20.0 내지 75.0 중량%의 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체, 25.0 내지 80.0 중량% 의 또다른 중합가능한 불포화 단량체를 함유하며,

동시에 상기 단량체 조성물 100 중량 % 에 대해 25.0 내지 80.0 중량% 의 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 가지고,

상기 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 9.5 이하의 SP 값을 가지며, 유리 전이 온도 (Tg)가 60 °C 이상인 동종 중합체를 제공할 수 있다.

본 발명은 또한 추가적으로 상기 코팅용 수지 조성물 및 가교제를 함유하는 경화가능한 코팅 조성물을 제공한다.

하기에서 본 발명은 더욱 상세히 설명될 것이다.

본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물은 두가지 모드의 구현예를 포함하는데, 하나는 폴리올 (A1), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하고, 나머지는 폴리올 (A2), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유한다. 따라서, 그것은 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)와 함께 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)를 함유한다. 본 발명에 따른 이들 코팅용 수지 조성물에서 각각의 구성 성분은 하나의 단일한 종 또는 둘 또는 그 이상의 종의 조합물을 포함할 수 있다. 폴리올 (A1) 및 폴리올 (A2)가 조합으로 사용될 수도 있다.

고리 구조-함유 단량체의 중합으로부터 기인한 특정한 폴리올 (A1)의 사용 때문에, 상기 코팅용 수지 조성물에 의해 형성된 코팅 필름은 높은 경도 및 고광택을 가지며, 추가적으로, 고리 구조가 시클로알킬 구조일 때, 양호한 내후성을 갖는다. 상기에서 언급된 동일한 효과가 선형 분지된 구조-함유 단량체의 중합으로부터 기인한 특정한 폴리올 (A2)를 사용함으로써 또한 생산될 수 있지만, 폴리올 (A1)을 사용하여 수득할 수 있는 것과 비교하여 상기 효과는 열등할 수 있다. 유연성은 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)에 대한 특정 비율로 폴리에테르 폴리올 (B)를 사용함으로써 얻을 수 있다. 특정한 고리 구조를 갖는 그러한 폴리올 (A1) 또는 특정한 선형 분지된 구조를 갖는 그러한 폴리올 (A2) 및 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)에 대해 특정한 비율로서 사용되는 폴리에테르 폴리올 (B)의 상승 효과 때문에, 고광택 및 양호한 내후성을 갖는 경화된 코팅 필름이 형성될 수 있으며, 코팅 필름의 경도 및 유연성이 서로 비양립성의 특성이라는 사실에도 불구하고, 상기 코팅 필름은 경도 및 유연성을 동시에 가질 수 있다. 코팅용 수지 조성물의 경우에, 수지 조성물의 점도를 감소시키기 위해 용매와 같은 희석제를 사용하여 그들을 다루기 쉽도록 만드는 것이 당업계의 일반적인 관행이다. 반대로, 코팅용 수지 조성물에서 폴리에테르 폴리올 (B)는 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)를 위한 희석제로서 제공될 수 있고, 따라서 용매 (C)의 함량은 감소될 수 있으며, 이것은 조성물의 취급을 용이하게 한다. 따라서, 코팅용 수지 조성물의 가공성 또는 그들로부터 제조된 경화가능한 코팅 조성물의 적용성을 손상시키지 않고 용매 함량을 감소시킬 수 있다; 환언하면, 소위 하이 솔리드 조성물이 제조될 수 있다. 하이 솔리드의 관점에서, 폴리올 (A2)의 사용이 바람직하다.

본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물에서, 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)와 폴리에테르 폴리올 (B) 사이의 중량비는 50/50 내지 90/10 이다. 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)와 폴리에테르 폴리올 (B)사이의 중량비가 50/50 보다 작다면, 코팅 필름은 낮은 경도를 가질 것이며, 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)와 폴리에테르 폴리올 (B)사이의 중량비가 90/10 보다 크다면, 코팅용 수지 조성물은 높은 점도를 가질 것이며, 따라서 코팅 조성물로서 사용하기가 어렵게 되며, 또한 생성된 코팅 필름은 단단하게 되고 깨지기 쉽게 된다. 더욱 바람직한 중량비 범위는 60/40 내지 80/20 이다.

본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물에서, 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2) 및 폴리에테르 폴리올 (B)의 합과 용매 (C) 사이의 중량비는 40/60 내지 90/10 이다. 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2) 및 폴리에테르 폴리올 (B)의 합과 용매 (C) 사이의 중량비가 40/60 보다 작다면, 코팅용 수지 조성물을 사용하여 제조된 코팅 조성물의 취급이 어렵게 될 것이며, 이것은 코팅 조성물을 제조하기 위한 코팅용 수지 조성물을 희석하는데 사용되는 시너(thinner)의 첨가량이 제한되기 때문이다; 코팅을 형성하는데 있어서 자유도가 감소하고, 하이 솔리드 코팅 조성물을 제조하는 것이 어렵게 된다. 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2) 및 폴리에테르 폴리올 (B)의 중량비가 90/10 보다 클 때, 코팅용 수지 조성물은 매우 점성있게 되며, 따라서 취급이 어렵다. 중량비는 바람직하게는 50/50 내지 90/10 이며, 더욱 바람직하게는 60/40 내지 90/10 이다. 여기서 사용되는 용어 "폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2) 및 폴리에테르 폴리올 (B)"는 각각 중합체를 의미한다.

폴리올 (A1)은 5.0 내지 80.0 중량%의 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 20.0 내지 95.0 중량%의 또다른 중합가능한 불포화 단량체를 함유하는 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합 생성물을 함유하며, 중합가능한 불포화 단량체 조성물은 단량체 조성물 100 중량%에 대해 10.0 내지 100.0 중량%의 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 함유한다.

폴리올 (A2)는 20.0 내지 75.0 중량%의 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 25.0 내지 80.0 중량%의 또다른 중합가능한 불포화 단량체를 함유하는 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합 생성물을 함유하며, 중합가능한 불포화 단량체 조성물은 단량체 조성물 100 중량%에 대해 25.0 내지 80.0 중량%의 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 함유하며, 상기의 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 9.5 이하의 SP 값을 가지며, 유리 전이 온도 (Tg)가 60 °C 이상인 동중 중합체를 제공할 수 있는 것이다. 본 명세서에서, "9.5 이하의 SP 값을 가지며, 유리 전이 온도 (Tg)가 60 °C 이상인 동중 중합체를 제공할 수 있는 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체"는 또한 "선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체"로서 언급된다.

이들 중합가능한 불포화 단량체 각각은 단일의 종 또는 둘 또는 그 이상의 종의 조합물을 포함할 수 있다. 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 다른 중합가능한 불포화 단량체의 총 공중합 비율은 100%이며, 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)를 형성하는 전체 중합가능한 불포화 단량체 조성물을 설명한다. 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율은 폴리올 (A1)을 형성하기 위한 전체 중합가능한 불포화 단량체 조성물을 기준으로 한 공중합 비율을 의미하고, 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율은 폴리올 (A2)를 형성하기 위한 전체 중합가능한 불포화 단량체 조성물을 기준으로 한 공중합 비율을 의미한다. 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 선형 분지된 구조를 가질 수 있거나, 선형 분지된 구조가 없을 수 있는 반면에, 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 고리 구조가 없다. 따라서, 본 명세서에서, 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 선형 분지된 구조는 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 범위하에 포함된다.

상기에서 언급된 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체는 히드록실- 및 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 포함할 수 있다. 다른 중합가능한 불포화 단량체는 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 포함하거나 또는 포함하지 않을 수 있다. 이들 중합가능한 불포화 단량체의 조합은 상기의-특정한 조건이 만족되는 한 특별한 제한은 없다. 히드록실- 및 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체가 함유되는 경우에, 상기 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율은 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율 각각에 포함될 것이다.

히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체는 분자내에 하나 이상의 히드록실기를 갖는 중합가능한 불포화 단량체이다.

히드록실기는 가교제에 의하여 각각의 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합으로부터 야기된 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)의 가교에 수반될 수 있다.

상기 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체를 공중합함으로써, 가교제에 의하여 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)를 가교하는 것이 가능하며, 따라서 코팅용 수지 조성물로부터 형성된 코팅 필름의 기본적인 특성, 예를 들어 광택, 두께의 느낌 및 내용매성, 및 내후성을 개선시키는 것이 가능하다.

상기 언급된 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체는 특별히 제한되지 않지만, 특히 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트(상품명: 4 HBA, Mitsubishi Chemical 제품), 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, α -히드록시에틸에틸 아크릴레이트, α -히드록시에틸 아크릴레이트, 카프로락톤-개질된 히드록시 (메트)아크릴레이트(상품명: Placel F 시리즈, Daicel Chemical Industries 제품), 4-메틸시클로헥실메틸 아크릴레이트(상품명: CHDMMA, Nippon Kasei 제품) 등을 포함한다.

히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율이 상기에 명시된 중량비보다 작다면, 폴리에틸렌 (A1)이 사용될 때, 가교제를 사용하여 충분한 정도의 가교를 달성하는 것이 불가능하며, 따라서 수득된 코팅용 수지 조성물로부터 형성된 코팅 필름은 내용매성이 제공될 수 없으며, 폴리에틸렌 (A2)가 사용될 때, 코팅 필름은 경도에 있어서 열등할 것이다. 상기에서 주어진 중량비의 범위를 초과할 때, 폴리에틸렌 (A1) 또는 폴리에틸렌 (A2)는 과도하게 높은 점성을 얻게 되며, 이것은 수득된 코팅용 수지 조성물의 가공성을 손상시킨다. 폴리에틸렌 (A1)이 사용될 때, 상기 비율은 더욱 바람직하게는 10.0 내지 70.0 중량% 이며, 더욱더 바람직하게는 25.0 내지 60.0 중량% 이고, 폴리에틸렌 (A2)가 사용될 때, 더욱 바람직하게는 30.0 내지 50.0 중량% 이다.

폴리에틸렌 (A1)은 필수 구성성분으로서 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 사용하여 형성된다. 그러한 중합가능한 불포화 단량체를 사용함으로써, 수득된 코팅용 수지 조성물로부터 형성된 코팅 필름의 기본적인 특성, 예를 들어 경도, 광택 및 두께의 느낌을 개선하는 것이 가능하다. 이 경우에, 상당한 효과가 특히 광택에서 만들어진다.

고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 분자내에 하나 이상의 고리 구조를 갖는 임의의 중합가능한 불포화 단량체일 수 있다. 고리-구성 원자의 총 및 수는 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 예를 들어, 특히 탄소, 질소, 산소 및 황 원자가 고리-구성 원자로서 언급될 수 있으며, 그러한 원자의 수는 예를 들어 3 내지 10 일 수 있다. 이들 5- 내지 8-원 고리 구조를 갖는 중합가능한 불포화 단량체는 주로 탄소 원자로 구성되어 임의적으로 질소 원자(들)를 함유하고, 예를 들어 바람직하게는 특히 사용된다. 광택, 두께의 느낌, 및 내후성의 관점에서, 알리시클릭 구조가 바람직하다. 고리 구조는 관능기를 가질 수도 있고 없을 수도 있다. 그러한 중합가능한 불포화 단량체는 주쇄, 측쇄 및/또는 그 둘이 말단에 고리 구조를 가질 수 있다. 또한, 고리 구조가 폴리에틸렌 (A1)의 가교를 위한 가교 자리에서 일어날 때, 고리 구조는 코팅 필름의 경도를 개선시키는데 기여할 수 있다. 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 하나의 단일 중 또는 둘 또는 그 이상의 중의 조합물을 포함할 수 있다.

상기에 언급된 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는, 특히, 화학명 및/또는 상품명에 의해 하기 (1) 내지 (6) 으로 언급되는 것을 포함한다.

(1) 고리-구조 함유 (메트)아크릴레이트 에스테르: 시클로헥실 메타크릴레이트(상품명: Light Ester CH, Kyoisha Chemical 제품), 시클로헥실 아크릴레이트, tert-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 시클로옥틸 (메트)아크릴레이트, 시클로도데실 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트(Light Ester THF, Kyoisha Chemical 제품), 테트라히드로푸르푸릴 아크릴레이트(상품명: Light Acrylate THF-A, Kyoisha Chemical 제품), 벤질 메타크릴레이트 (Light Ester BZ, Kyoisha Chemical), 페녹시에틸 메타크릴레이트(Light Ester PO, Kyoisha Chemical), 페녹시에틸 아크릴레이트(Light Acrylate PO-A, Kyoisha Chemical), 이소보르닐 메타크릴레이트(Light Ester IB-X, Kyoisha Chemical 제품), 이소보르닐 아크릴레이트(상품명: FA-544A, Hitachi Chemical 제품; 상품명: Light Acrylate IB-XA, Kyoisha Chemical 제품), 디시클로펜타닐 메타크릴레이트 (FA-513M, Hitachi Chemical), 디시클로펜타닐 아크릴레이트(FA-513A, Hitachi Chemical), 디시클로펜타닐 아크릴레이트(FA-511A, Hitachi Chemical), 디시클로펜타닐옥시에틸 메타크릴레이트(FA-512M 및 FA-512MT, Hitachi Chemical), 디시클로펜타닐옥시에틸 아크릴레이트(FA-512A, Hitachi Chemical), 모르폴린 아크릴레이트, 트리브로모페닐 메타크릴레이트, 4-메틸시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트, 등.

(1)에 나열된 화합물들 중 바람직한 것은 시클로알킬 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트 에스테르이다.

(2) 에폭시기-함유 (메트)아크릴레이트 에스테르: 글리시딜 (메트)아크릴레이트, α -메틸글리시딜 아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸 아크릴레이트 (상품명: CYCLOMER A 200, Daicel Chemical Industries 제품), α -메틸글리시딜 메타크릴레이트 (상품명: M-GMA, Daicel Chemical Industries 제품), 3,4-에폭시시클로헥실메틸 메타크릴레이트(CYCLOMER M 100, Daicel Chemical Industries) 등.

(3) 자외선-흡수 (메트)아크릴레이트 에스테르: 2-[2'-히드록시-5'-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메트)아크릴로일옥시프로필페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메트)아크릴로일옥시헥실페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-3'-tert-부틸-5'-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐]-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-tert-부틸-3'-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐]-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐]-5-메톡시-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐]-5-시아노-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메트)아크릴로일옥시에틸페닐]-5-tert-부틸-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(β -메타크릴로일옥시에톡시)-3'-tert-부틸페닐]-4-tert-부틸-2H-벤조트리아졸, 등. 상업적인 제품으로서는, 예를 들어 RUVA-93(상품명, Otsuka Chemical 제품)을 언급할 수 있다.

2-히드록시-4-메타크릴옥시-벤조페논, 2-히드록시-4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시)프로폭시벤조페논, 2-히드록시-4-(2-메타크릴옥시)에톡시벤조페논, 2-히드록시-4-비닐옥시카보노메톡시벤조페논 등이 또한 언급될 수 있다. 그들 중 바람직한 것은 2-히드록시-4-메타크릴옥시벤조페논 및 2-히드록시-4-(2-메타크릴옥시)에톡시벤조페논이다.

(4) 피페리딘 골격-함유 (메트)아크릴레이트 에스테르: 4-(메트)아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메트)아크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-(메트)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메트)아크릴로일아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-시아노-4-(메트)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-크로토노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-크로토노일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(메트)아크릴로일-4-(메트)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(메트)아크릴로일-4-시아노-4-(메트)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-크로토노일-4-크로토노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 등.

상업적 제품으로는, 반응성 장애된 아민 광 안정화제(반응성 HALSs), 예를 들어 Adekastab LA-82 및 Adekastab LA-87 (상품명, Asahi Denka Kogyo 제품), FA-711MM 및 FA-712HM(상품명, Hitachi Chemical 제품) 등을 언급할 수 있다.

(5) 다기능성 중합가능한 (메트)아크릴레이트 에스테르: 2,2-비스[4-(메타크릴옥시에톡시)페닐]프로판 디아크릴레이트, 2,2-비스[4-(메타크릴옥시디에톡시)페닐]프로판 디아크릴레이트, 2,2-비스[4-(메타크릴옥시폴리에톡시)페닐]프로판 디아크릴레이트, EO-개질된 비스페놀 A 디아크릴레이트, PO-개질된 비스페놀 A 디아크릴레이트, 2,2-비스[4-(메타크릴옥시디에톡시)페닐]프로판 디메타크릴레이트 등.

(6) 가타: 비닐 에스테르, 예를 들어 비닐 시클로헥산카복실레이트 및 비닐 벤조에이트; 질소-함유 중합가능한 불포화 단량체, 예를 들어 N-비닐피롤리돈, N-비닐옥사졸리돈, N-페닐알레이미드, N-시클로헥실알레이미드, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, N-비닐피리딘, N-비닐이미다졸, N-비닐피롤 및 N-비닐숙신이미드; 비닐 에테르, 예를 들어 벤질 비닐 에테르 및 페닐 비닐 에테르; 방향족 비닐 단량체, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌 및 비닐톨루엔; 거대분자 화합물 예를 들어 AS-6 및 AN-6(상품명, Toagosei Chemical Industries 제품), 알레산 무수물, m-이소프로페닐- α,α -디메틸벤질 이소시아네이트 (상품명: m-TMI, Takeda Chemical Industries 제품) 등.

하나 이상의 고리 구조를 함유하고 상기의 (1), (3) 및 (4)로 언급된 것들 중에서 선택된 중합가능한 불포화 단량체가 바람직하게는 상기 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체로서 사용된다.

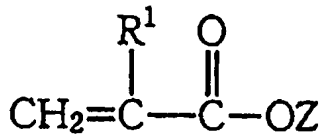
고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율이 10.0 중량% 미만일 때, 본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물로부터 수득된 코팅 필름의 경도 및 광택은 만족스러운 정도로 개선될 수 없다. 상기 비율은 더욱 바람직하게는 20.0 내지 100 중량%, 더욱더 바람직하게는 30.0 내지 100 중량% 이다.

본 발명에서, 폴리올 (A1)을 형성하는 중합가능한 불포화 단량체 조성물은 바람직하게는 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 포함한다. 상기에서 언급된 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 분자내에 하나 이상의 시클로알킬 구조를 갖는다. 그러한 중합가능한 불포화 단량체는 주쇄, 측쇄 및/또는 그들의 말단에 시클로알킬 구조를 가질 수 있다. 그러한 중합가능한 불포화 단량체를 통하여 공중합체에 도입된 시클로알킬 구조는 수지의 분해를 억제할 수 있고, 코팅 필름의 내후성을 개선시킬 수 있다. 경도, 광택, 두께의 느낌 및 내용매성과 같은 코팅 필름의 그러한 성능 특성을 또한 증진시킬 수 있다; 그것은 내후성을 상당히 증진시킬 수 있다. 또한, 상기 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 자외선 안정화기를 갖는 중합가능한 불포화 단량체와 조합되어 바람직하게 사용된다. 예를 들어, 0.1 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 3.0 중량%의 상기에서 언급된 것 등과 같은 그러한 반응성 장애된 아민 광 안정화제(HALS)의 조합된 사용은 추가적인 내후성의 개선을 결과할 수 있다.

본 명세서에서, 내후성은 외부에 노출된 코팅 필름의 내구성을 의미한다. 내후성은 예를 들어 광택 보유, 내변색성, 내수성, 내균열성, 내발포성 등의 용어로 평가될 수 있다.

상기의 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 예를 들어 하기 식 (1)로 표시되는 중합가능한 불포화 단량체이다:

화학식 1



상기 식 중, R^1 은 수소 원자 또는 1 또는 2 개의 탄소 원자를 함유한 탄화수소기를 나타내고; Z 는 임의 치환될 수 있는 3 내지 36 개의 탄소 원자를 함유하는 시클로알킬 구조를 갖는 에스테르기이다. 임의적으로 치환체를 갖는 시클로알킬 구조 상의 치환체는 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 1 내지 18 개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기일 수 있다.

상기에서 언급된 1 또는 2 개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소기는 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 메틸기 또는 에틸기일 수 있다.

임의적으로 치환체를 갖는 시클로알킬 구조에서 시클로알킬 구조는 특별히 제한되지는 않지만, 특히 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 시클로도데실, 시클로트리데실, 시클로테트라데실, 시클로펜타데실, 시클로헥사데실, 시클로헵타데실, 시클로옥타데실 등의 구조를 포함한다.

상기 일반식 (1)로 표시되는 중합가능한 불포화 단량체는 특별히 제한되지는 않지만, 특히 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 메틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, tert-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 시클로옥틸 (메트)아크릴레이트, 시클로도데실 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 (상품명: Light Ester IB-X, Kyoisha Chemical 제품), 이소 보르닐 아크릴레이트 (상품명: FA-544A, Hitachi Chemical 제품; 상품명: Light Acrylate IB-XA, Kyoisha Chemical 제품), 디시클로펜타닐 메타크릴레이트 (상품명: FA-513M, Hitachi Chemical 제품), 디시클로펜타닐 아크릴레이트(상품명: FA-513A, Hitachi Chemical 제품), 4-메틸시클로헥실메틸 아크릴레이트 (상품명: CHDMMA, Nippon Kasei 제품), 4-메틸시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실메틸 (메트)아크릴레이트 등을 포함한다. 상기에서 언급된 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 단독으로 사용될 수도 있고, 또는 그들 중 둘 이상이 조합으로 사용될 수도 있다.

상기 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율은 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 예를 들어 10.0 내지 100.0 중량% 이다. 그것이 10.0 중량% 보다 작을 때, 경도, 광택, 두께의 느낌 등의 코팅 필름의 기본적인 특성이 개선되지 않을 수 있다. 또한, 폴리올 (A1)의 매우 높은 내후성을 갖는 코팅 필름의 형성을 야기시키는 능력이 상실될 수 있다. 더욱 바람직한 비율은 20.0 내지 100.0 중량% 이다.

폴리올 (A1)에 관해서, 중합가능한 불포화 단량체는 상기에서 언급된 히드록실기, 고리 구조 및 시클로알킬 구조로 구성되는 군으로부터 선택된 둘 또는 그 이상의 구조를 가질 수 있다. 그러한 중합가능한 불포화 단량체가 함유된 경우에, 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율은 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율, 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율 및 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율 각각에 포함된다.

폴리올 (A1)을 형성하는데 사용되는 상기에서 언급된 것 외의 중합가능한 불포화 단량체는 특별히 제한되지 않지만, 특히 하기 (1) 내지 (10)에 나열된 것들을 포함한다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 그들중의 둘 또는 그이상이 조합으로 사용될 수도 있다.

(1) (메트)아크릴레이트 에스테르: 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아

크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, sec-부틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소-아밀 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 이소-데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, n-옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소-옥틸 (메트)아크릴레이트, n-라우릴 (메트)아크릴레이트, n-스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소-스테아릴 (메트)아크릴레이트, 2-아세토아세트옥시에틸 아크릴레이트, 2-아세토아세트옥시에틸 메타크릴레이트(상품명: AAEM, 이스트(East) 제품) 등.

(2) 산성 관능기-함유 중합가능한 불포화 단량체: (메트)아크릴산, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 카르복실 말단 카프로락톤-개질된 아크릴레이트, 카르복실 말단 카프로락톤-개질된 메타크릴레이트 (상품명: Placel FMA 시리즈, Daicel Chemical Industries 제품) 등의 카르복실-함유 중합가능한 불포화 단량체; 술포에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸 산 포스페이트, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필 산 포스페이트 등의 중합가능한 불포화 산성 포스페이트 에스테르 단량체, 등.

(3) 비닐 에스테르: 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 카프로에이트, 비닐 카프릴레이트, 비닐 카프레이트, 비닐 라우레이트, 비닐 머리스테이트, 비닐 팔미테이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 피발레이트, 비닐 옥틸레이트, 비닐 모노클로로아세테이트, 디비닐 아디페이트, 비닐 메타크릴레이트, 비닐 크로토네이트, 비닐 소르베이트, 비닐 신나메이트, 등.

(4) 규소 원자-함유 중합가능한 불포화 단량체: 비닐트리클로로실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 트리에틸실록시에틸 메타크릴레이트, 등.

(5) 할로겐 원자-함유 중합가능한 불포화 단량체: 트리플루오로에틸 (메트)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필 (메트)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸 (메트)아크릴레이트, 헵타도데카플루오로데실 (메트)아크릴레이트, β -(퍼플루오로옥틸)에틸 (메트)아크릴레이트, 헥사플루오로프로필 메타크릴레이트, 트리브로모페놀-3 EO 부가생성물 메타크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸 (메트)아크릴레이트, 등.

(6) 질소 원자-함유 중합가능한 불포화 단량체: (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, tert-부틸아크릴아미드, 메틸렌비스(메트)아크릴아미드, N-메톡시에틸아크릴아미드, N-에톡시에틸아크릴아미드, N-부톡시에틸아크릴아미드, N-메틸롤 (메트)아크릴아미드, N,N'-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N'-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N-메틸-N-비닐포름아미드, 메타크릴로일옥시에틸트리에틸알로늄 클로리드, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 술포에이트, 모르폴린-EO 부가생성물 메타크릴레이트, N-비닐메틸카르바메이트, N,N-메틸비닐아세트아미드, 이미도 (메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트로부터 유도된 4차 생성물, 디아세톤아크릴아미드, 등.

(7) 다기능성 중합가능한 불포화 단량체: 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #200 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #400 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #600 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #1000 디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 #400 디(메트)아크릴레이트, EO-개질된 트리에틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리스아크릴로일옥시에틸 포스페이트, 글리세롤 디메타크릴레이트, 2-히드록시-1,3-디메타크릴옥시프로판 디아크릴레이트, 트리에틸올프로판 트리 (메트)아크릴레이트, 등. 폴리에틸렌 글리콜 #200 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #400 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 #600 디(메트)아크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜 #1000 디(메트)아크릴레이트는 각각 중합도 200의 폴리에틸렌 글리콜, 중합도 400의 폴리에틸렌 글리콜, 중합도 600의 폴리에틸렌 글리콜 및 중합도 1000의 폴리에틸렌 글리콜 또는 중합도 400의 폴라프로필렌 글리콜의 (메트)아크릴산 에스테르이다.

(8) 비닐 에테르: 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 이소프로필 에테르, 비닐 n-프로필 에테르, 비닐 이소부틸 에테르, 비닐 n-부틸 에테르, 비닐 n-아밀 에테르, 비닐 이소아밀 에테르, 비닐 2-에틸헥실 에테르, 비닐 n-옥타데실 에테르, 시아노메틸 비닐 에테르, 2,2-디메틸아미노에틸 비닐 에테르, 2-클로로에틸 비닐 에테르, β -디플루오로-메틸 비닐 에테르, 디비닐 에테르, 디비닐아세탈, 등.

(9) 이소시아네이트(NCO) 기-함유 중합가능한 불포화 단량체: 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트(상품명: Karenzu MOI, Showa denko 제품), 메타크릴로일 이소시아네이트(상품명: MAI, Nippon Paint 제품), 등.

(10) 비닐 클로리드, 비닐리덴 클로리드, AA-6(거대분자: 상품명, Toagosei Chemical 제품), 등.

상기 (1) 내지 (10)에 나열된 것들 중 하나와 같은 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율은 폴리올 (A1)을 형성하는 중합가능한 불포화 단량체 조성물 (100 중량%)의 0.0 내지 90.0 중량%의 범위 내에 있는 한, 특별히 제한되지는 않는다. 상기의 비율은 필요에 따라 선택될 수 있다.

상기에 언급된 폴리올 (A2)는 필수 구성 성분으로서, 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 사용하여 형성된다. 상기 중합가능한 불포화 단량체를 사용함으로써, 수득된 코팅용 수지 조성물은 그들로부터 형성된 코팅 필름에 경도, 광택 및 두께의 느낌과 같은 개선된 기본적인 성능 특성을 제공하는 것이 가능하게 된다. 이 경우에는, 하이 솔리드 조성물을 제조하는데 특히 양호한 효과를 줄 수 있다.

선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 분자내에 하나 이상의 선형 분지된 구조를 가지고, SP 값이 9.5 이하이며, 60 °C 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 동중 중합체를 제공할 수 있는, 임의의 중합가능한 불포화 단량체일 수 있다. 선형 분지된 구조를 구성하는 원자의 종류 및 수는 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 예를 들어, 특히 탄소, 질소, 산소 및 황 원자가 선형 분지된 구조-구성 원자로서 언급될 수 있으며, 그러한 원자의 수는 예를 들어 3 내지 10 일 수 있다. 주로 탄소 원자로 구성되는 이러한 중합가능한 불포화 단량체는 바람직하게는 특히 사용된다. 선형 분지된 구조는 관능기를 가질 수도 있고, 없을 수도 있다. 그러한 중합가능한 불포화 단량체는 주쇄, 측쇄 및/또는 그들의 말단에 선형 분지된 구조를 가질 수 있다. 또한, 폴리올 (A2)의 가교의 경우 선형 분지된 구조가 가교 자리에서 발생할 때, 선형 분지된 구조는 코팅 필름의 경도 개선에 기여할 수 있다. 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 단독으로 사용될 수 있고, 그들 중 둘 또는 그 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

바람직한 구현예에서, 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 SP 값은 9.3 이하이며, 더욱 바람직하게는 9.1 이하이다. 바람직한 구현예에서, 동중 중합체의 유리 전이 온도(Tg)는 100 °C 이상이다. 여기서 기술된 SP 값은 "Journal of Coating Technology"(Vol. 55, No. 696, January (1983), 영국에서 발행, p.99-109) 내의 식으로부터 계산된다.

상기에 언급된 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 특정한 예로는, 화학명으로, tert-부틸 메타크릴레이트, 이소-부틸 메타크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트 등을 언급할 수 있다. 이들 중에서, tert-부틸 메타크릴레이트가 바람직하다.

선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율이 25.0 중량% 미만이라면, 본 발명에 따른 높은 고체 함량 코팅용 수지 조성물이 더이상 제조될 수 없다. 상기의 비율이 80.0 % 를 초과한다면, 코팅 필름에 경도를 제공하는데 필요한 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율이 낮아지고, 따라서 코팅 필름의 경도가 감소된다. 바람직한 범위는 30.0 내지 60.0 중량% 이다.

폴리올 (A2)의 경우에, 중합가능한 불포화 단량체는 상기 언급된 히드록실기 및 선형 분지된 구조를 가질 수 있다. 그러한 중합가능한 불포화 단량체가 함유되는 경우, 상기 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율은 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율 각각에 포함된다.

폴리올 (A2)를 형성하는데 사용되는 상기에 언급된 것 외의 중합가능한 불포화 단량체는 특별히 제한되지 않지만, 특히 폴리올 (A1)으로 언급된 상기 (1) 내지 (10)에서 특별히 나열된 것들을 포함한다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 이들 중 둘 또는 그 이상이 조합으로 사용될 수도 있다. 그러나, 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체가 상기 (1) 내지 (10)에 나열된 것들 중에 포함되기 때문에, 폴리올 (A2)를 형성하는데 사용되는 상기에서 언급된 것 외의 중합가능한 불포화 단량체는 이들 단량체 외의 것에서 선택된다.

폴리올 (A2)를 언급할 때, 상기 (1) 내지 (10)에 나열된 것(선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 제외)과 같은 중합가능한 불포화 단량체의 공중합 비율은, 폴리올 (A2)를 형성하는 중합가능한 불포화 단량체 조성물(100 중량%)에 대해 0 내지 55.0 중량% 범위 내에 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 따라서 단량체는 필요에 따라 사용된다.

본 발명의 실행에서, 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)는 바람직하게는 (메트)아크릴계 중합체이다. 이것에 의해, 폴리올은 증가된 수준의 내후성을 가질 수 있다. 더욱 바람직하게는, 해당하는 (메트)아크릴계 중합가능한 불포화 단량체의 양은 80 중량% 이상의 양이다. 용어 "(메트)아크릴계 중합체"라는 것은 50 중량% 이상의 (메트)아크릴계 중합가능한 불포화 단량체를 포함하는 중합가능한 불포화 단량체로부터 형성된 중합체를 의미한다. 용어 "(메트)아크릴계 중합가능한 불포화 단량체"는 (메트)아크릴레이트 산 및 (메트)아크릴레이트 에스테르 모두를 의미한다.

폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)는 바람직하게는 30 내지 300 mg KOH/g 의 히드록실값을 갖는다. 상기 값이 30 mg KOH/g 미만일 때, 폴리올 가교에 의해 수득된 가교 밀도가 불충분하므로, 수득된 코팅용 수지 조성물은 경도와 유연성이 균형잡힌 코팅 필름을 형성하는 것이 가능하게는 실패할 수 있다. 상기 값이 300 mg KOH/g 을 초과한다면, 폴리올의 점도가 증가되고, 따라서 코팅용 수지 조성물의 가공성이 가능하게는 파괴될 수 있다. 더욱 바람직한 범위는 60 내지 200 mg KOH/g 이다.

또한, 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)는 바람직하게는 1,000 내지 15,000 의 수평균 분자량을 갖는다. 이것이 1,000 미만이라면, 경화 단계에서 그들의 경화는 불충분한 정도로만 가능하게는 진행될 수 있다. 이것이 15,000 을 초과할 때, 폴리올 점도는 증가되고, 수득된 코팅용 수지 조성물의 점도가 따라서 증가하고, 그러므로 가공성이 가능하게는 파괴될 수 있다. 더욱 바람직한 범위는 1,300 내지 10,000 이고, 더욱 더 바람직한 범위는 1,500 내지 7,000 이다.

폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)를 합성하는데 있어서, 상기 언급된 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 라디칼 중합, 음이온성 중합, 양이온성 중합 및 배위 중합과 같은 연쇄 중합 반응을 이용하는 기술; 부가 축합, 축중합, 제거 축합 중합, 부가 중합과 같은 배열 반응을 이용한 기술 또는 개환 중합과 같은 개환 반응을 이용한 기술이 적용될 수 있다.

상기 공중합은 활용 모드에서 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 적합하게 선택된 중합 조건하에서 일반적인 벌크 중합, 용액 중합 등의 방식으로 수행될 수 있다. 중합 개시제, 연쇄 전달제, 중합 저해제, 광중합 촉매 및/또는 환원제와 같은 첨가제, 및/또는 용매의 사용 또는 불용 뿐만 아니라 그들의 양이 적합하게 선택될 수 있다. 각각의 첨가제 및 용매는 하나의 단일한 종을 포함할 수도 있고 또는 둘 또는 그 이상의 종의 조합을 포함할 수도 있다.

상기 언급된 중합 개시제는 특히 제한되지는 않지만, 특히 아조-함유 개시제 예를 들어 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(상품명: ABN-E, Nippon Hydrazine Kogyo 제품), 2,2'-아조비스(아소부티로니트릴)(상품명: AIBN, Nippon Hydrazine Kogyo 제품) 및 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(상품명: ABN-V, Nippon Hydrazine Kogyo 제품); 퍼옥시드 개시제, 예를 들어 벤조일 퍼옥시드 (상품명: Nyper BW, NOF Corp. 제품), 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산(상품명: Perhexa 3M, NOF 제품) 및 tert-부틸 페르옥시-2-에틸헥사노에이트(상품명: Perbutyl O, NOF 제품) 등을 포함한다. 그러한 중합 개시제의 첨가량은 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 총중량을 기준으로, 바람직하게는 0.05 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 20 중량%, 더욱더 바람직하게는 3.0 내지 15 중량% 이다.

상기 언급된 연쇄 전달제는 특별히 제한되지는 않지만, 특히 알킬 메르캅탄, 예를 들어 n-부틸 메르캅탄, n-헥실 메르캅탄, n-옥틸 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄, tert-도데실 메르캅탄, 세틸 메르캅탄 및 스테아릴 메르캅탄; 다른 메르캅탄, 예를 들어 티오글리콜산, 티오글리세롤, 에틸렌 티오글리콜, 2-에틸헥실 티오글리콜레이트, 2-머캅토에탄올, 머캅토글리세롤, 머캅토숙신산 및 머캅토프로피온산; 할리드, 예를 들어 카본 테트라클로라이드, 클로로포름, 트리클로로브로모에탄 및 브로모포름; 디술피드, 디메틸잔토젠 디술피드, sec-알콜, 이소프로필 알콜, 디옥산, 테트라히드로푸란, 이소프로필벤젠, α-메틸스티렌 이량체, 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐, γ-머캅토프로필트리메톡시실란 등을 포함한다. 그러한 연쇄 전달제의 사용량은 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 총량에 대해 예를 들어 0.1 내지 10 중량%이다.

상기 언급된 광중합 개시제는 특별히 제한되지는 않지만, 특히 아세토페논 화합물, 벤조인 에테르 화합물, 벤조페논 화합물, 티오잔톤 화합물 등을 포함한다. 그러한 광중합 개시제의 첨가량은 특별히 제한되지는 않지만, 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 총량에 대해 바람직하게는 예를 들어, 0.1 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 중량% 이다.

상기 공중합에서 사용되는 반응 용매는 특별히 제한되지는 않지만, 특히 하기 (1) 내지 (6) 에 나열된 유기 용매를 포함한다.

(1) 탄화수소 용매: 톨루엔, 자일렌, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, Swasol 1000(상품명: Maruzen Petrochemical), Swasol 1500(상품명: Maruzen Petrochemical), 미네랄 Spirit(상품명: Pegasol AN-45, Mobile Oil 제품), HAWS, LAWS(상품명: Shell corp. 제품) 등.

(2) 에스테르 용매: 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, n-아밀 아세테이트, 에틸렌 글리콜 에테르 아세테이트 (셀로솔브 아세테이트), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (상품명: Arcosolv PMA, Kuraray 제품), tert-부틸 아세테이트 등.

(3) 케톤 용매: 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로헥사논, 메틸 n-아밀 케톤, 등.

(4) 알콜 용매: 메탄올, 에탄올, n-프로필 알콜, 이소프로필 알콜, n-부틸 알콜, 시클로헥사놀, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(상품명: PGM, Kuraray 제품), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르(상품명: PE, Kuraray 제품), 프로필렌 글리콜 tert-부틸 에테르(상품명: PTB, Kuraray 제품), 3-에틸-3-메톡시부탄올(상품명: Solfit, Kuraray 제품), 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (상품명: D-PGM, Kuraray) 등.

(5) 에테르 용매: 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(메틸셀로솔브), 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(에틸셀로솔브), 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(부틸셀로솔브), 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(에틸카르비톨), 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(부틸카르비톨), 등.

(6) 기타 용매: 테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디옥산, 클로로포름, 등.

본 발명의 실행에서 사용되는 폴리에테르 폴리올 (B)는 특별히 제한되지는 않지만, 특히, 폴리에테르 폴리올 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤-프로필렌 옥시드 부가생성물, 글리세롤-에틸렌 옥시드 부가생성물, 트리메틸올프로판-에틸렌 옥시드 부가생성물, 트리에틸올프로판-프로필렌 옥시드 부가생성물, 비스 페놀 A-프로필렌 옥시드 부가생성물, 비스페놀 A-에틸렌 옥시드 부가생성물, 수소화된 비스페놀 A-프로필렌 옥시드 부가생성물 및 수소화된 비스페놀 A-에틸렌 옥시드 부가생성물; 알카놀아민 예를 들어 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 다이소프로판올아민 및 트리아소프로판올아민; 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 등을 아민, 예를 들어 에틸렌디아민, 아닐린, 톨릴렌디아민, N-아미노에틸피페라진, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄 및 자일렌디아민에 부가함에 의해 수득가능한 아민-유도된 폴리에테르; 등을 포함한다.

폴리에테르 폴리올 (B)로서 사용가능한 상업적인 제품으로는, 예를 들어 Adeka P 시리즈, BPX 시리즈, BEX 시리즈, G 시리즈, T 시리즈, EDP 시리즈, SP 시리즈, SC 시리즈 및 MG 시리즈 폴리에테르(상품명, Asahi Denka Kogyo 제품) 등을 언급할 수 있다. 이들 중에서, P 시리즈, G 시리즈, T 시리즈, 및 EDP 시리즈 폴리에테르가 바람직하다.

상기에서 언급된 폴리에테르 폴리올 (B) 중 중에서, 그들의 분자내에 평균적으로, 2 내지 4 개의 히드록실기를 가지며, 30 내지 600 mg KOH/g 의 평균 히드록실값을 갖는 폴리에테르 폴리올 (B) 가 바람직하다. 분자내에 히드록실기의 평균 수가 5 를 초과할 때, 폴리에테르 폴리올 (B) 는 과도하게 높은 정도를 가지며, 높은 점성 용액, 페이스트 또는 고체가 되고, 그것에 의하여 코팅용 수지 조성물의 정도를 감소시키는 효과가 감소된다; 수득된 코팅용 수지 조성물이 높은 고체 함량을 갖는 것이 가능하게는 어렵게 될 수 있다. 평균 히드록실값이 30 mg KOH/g 미만 일 때, 폴리에테르 폴리올 (B)의 분자량은 5,000 을 초과하고, 두 가교 자리 사이의 거리가 과도하게 멀어져서, 폴리에테르 폴리올 (B) 조각의 가교 밀도가 과도하게 낮아진다; 수득된 코팅 필름의 경도가 가능하게는 낮아질 수 있다. 수득된 코팅 필름의 평균 히드록실값이 600 mg KOH/g 을 초과할 때, 폴리에테르 폴리올 (B)는 증가된 정도를 가지고 매우 점성의 액체, 페이스트 또는 고체가 되고, 따라서, 코팅용 수지 조성물의 정도를 감소시키는 것이 어렵게 되어, 가공성이 가능하게는 파괴될 수 있다. 더욱 바람직한 범위는 100 내지 450 mg KOH/g 이다.

상기의 폴리에테르 폴리올 (B)는 바람직하게는 5,000 이하의 수평균 분자량을 갖는다. 이것이 5,000 을 초과할 때, 정도가 가능하게는 증가할 수 있다. 2,000 이하의 값이 더욱 바람직하다.

상기 폴리에테르 폴리올 (B)의 정도는 특별히 제한되지는 않지만, 코팅용 수지 조성물이 하이 솔리드 코팅 조성물을 제조하는데 사용될 때, 예를 들어 그것은 바람직하게는 2,000 mPa·s 이하이다. 2,000 mPa·s 를 초과하는 정도는 코팅용 수지 조성물의 정도가 증가되도록 하여, 가공성을 나쁘게 한다; 하이 솔리드 코팅 조성물을 제조하는데 수지 조성물을 사용하는 것이 가능하게는 어렵게 될 수 있다.

본 발명의 실행에서, 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2) 및 폴리에테르 폴리올 (B)를 함유하는 폴리올(이후부터는 짧게 하여 "폴리올"로 언급)은 바람직하게는 50 내지 300 mg KOH/g 의 히드록실값을 갖는다. 이것이 50 mg KOH/g 미만일 때, 가교로부터 기인한 가교 밀도가 너무 낮아지고, 따라서 수득된 코팅 필름의 경도가 가능하게는 낮아질 수 있다. 300 mg KOH/g 이상에서, 코팅용 수지 조성물은 매우 점성의 액체 또는 페이스트가 가능하게는 될 수 있고, 정도를 낮추는 것이 어렵게 되므로, 따라서 가공성이 가능하게는 불량하게 될 수 있다. 더욱 바람직한 범위는 90 내지 300 mg KOH/g 이다.

본 발명의 실행에서 사용되는 용매 (C)는, 그것이 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2) 및 폴리에테르 폴리올 (B) 를 용해시킬 수 있는 한, 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2) 의 중합에서 사용될 수 있는 상기에서 언급된 반응 용매와 동일한 용매가 언급될 수 있다. 이소시아네이트 가교에 의한 일반적인 온도 경화가 경화가능한 코팅 조성물로 실행될 때 (이후에 더욱 상세히 언급될 것임), 알콜 유형 외의 용매의 사용이 바람직하는데, 이것은 알콜 용매가 이소시아네이트기와 반응하기 때문이다.

본 발명의 코팅용 수지 조성물은 본 발명의 효과가 손상되지 않는다면, 폴리올 외의 다른 수지를 함유할 수 있다.

다른 수지는 특별히 제한되지는 않지만, 특히 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로리드, 폴리비닐리덴 클로리드, 폴리우레탄, 폴리메탈 메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리부타디엔, 폴리비닐 알콜 수지, ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 수지, 아세테이트 수지, 아크릴계 수지, 플루오로수지, 에폭시 수지, 염소화된 폴리프로필렌, 알키드 수지, 실리콘 수지, 비닐 아세테이트 수지, 스티렌-부타디엔 수지, 폴리에스테르-개질된 아크릴계 수지 및 다른 개질된 수지, 셀룰로스 유도체, 비닐 클로리드 오르가노졸, 오르가노실리케이트 촉합물 등을 포함한다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 이들 중 둘 또는 그 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)를 중합하고, 수득된 중합체를 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C) 와 블렌드하는 것을 포함하는 코팅용 수지 조성물 제조 방법; 및 폴리에테르 폴리올 (B) 및/또는 용매 (C)의 전체 또는 일부의 존재하에 중합에 의해 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2) 를 생성하고, 폴리에테르 폴리올 (B) 및/또는 용매 (C)의 나머지 부분을 첨가하는 것을 포함하는 코팅용 수지 조성물 제조 방법을 언급할 수 있다.

본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물은 그들의 가공성 및 그들로부터 제조된 코팅 조성물의 적응성을 손상시키지 않고 높은 고체 함량을 가지는 것을 야기할 수 있다. 그러한 코팅용 수지 조성물은 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)의 종류 및 함량을 적절하게 선택함으로써 얻어질 수 있다. 그렇게 함에 의해, 본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물을 소위 코팅용 하이 솔리드 수지 조성물로서 적절하게 사용하는 것이 가능하게 된다.

상기 언급된 코팅용 하이 솔리드 수지 조성물은 용매 함량이 낮고, 취급 특성이 우수하며, 적용에 적합한 정도로 희석하는데 있어 더 작은 양의 용매를 요구하며, 따라서 원료 절감 및 환경 보호 관점에서 부과된 요구 사항을 만족시킨다. 본 명세서에서, 코팅용 하이 솔리드 수지 조성물은, 가로 좌표계에 코팅용 수지 조성물의 고체 함량(중량%) 및 세로 좌표계에 25 °C에서의 그들의 점도가 있는, 세로축이 로그 스케일인 세미로그 좌표계에서, 즉 로그 함수를 위한 좌표계에서, 점 A(고체 함량 40 중량%, 점도 50 mPa·s), 점 B(고체 함량 60 중량%, 점도 400 mPa·s) 및 점 C(고체 함량 90 중량%, 점도 10,000 mPa·s)인, 세점을 연결하는 선 ABC의 영역에 속하는 코팅용 수지 조성물로서 정의된다. 가공성의 관점에서 바람직한 실험의 모드에서, 본 발명에 따른 코팅용 하이 솔리드 수지 조성물의 수지 고체 함량과 25 °C에서의 점도 사이의 관계는 상기 정의된 그래프 범위내에 있다. 그러한 경우, 코팅용 수지 조성물은 50 내지 90 중량%의 고체 함량을 가지며, 그들의 점도는 선 ABC의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 조성물이 60 내지 90 중량%의 고체 함량을 가지며 그들의 점도가 선 ABC 범위내에 있다. 에틸 아세테이트로 50 중량%로 희석될 때, 150 mPa·s 미만의 점도를 나타내는 조성물은 코팅용 하이 솔리드 수지 조성물로서 또한 간주된다. 이 방식에서, 조성물이 40 내지 90 중량%의 고체함량을 가지는 범위내에 있을 때 코팅용 수지 조성물의 점도가 상기 언급된 범위내에 있을 때, 코팅용 수지 조성물을 함유하는 코팅 조성물을 용매 등을 사용하여 적용 정도로 희석하는데 사용되는 용매의 양을 감소시키는 것이 가능하며, 따라서 원료 절감 및 환경 보호 관점에서 부과되는 요구 사항을 만족시킬 수 있다.

본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물은 경화가능한 코팅 조성물을 구성할 수 있다. 그것은 또한 잉크 조성물에서 결합제로서 사용될 수도 있다. 경화가능한 코팅 조성물은 필요에 따라 안료 및/또는 첨가제, 상기에서 언급된 것과 같은 용매 및/또는 등을 본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물에 첨가하고, 코팅 조성물을 경화시키기 위한 가교제를 첨가하여 제조될 수 있다. 상기 방식에서, 본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물 및 가교제를 함유하는 경화가능한 코팅 조성물이 얻어질 수 있다. 그러한 경화가능한 코팅 조성물은 본 발명의 한 면을 또한 구성한다.

안료, 첨가제 및/또는 용매가 상기 경화가능한 코팅 조성물에 혼입되는 경우에, 그것의 양 또는 그것의 용해 또는 분산의 방법은 특별히 제한되지는 않지만, 일반적인 폴리에테르 폴리올을 또는 아크릴계 폴리올을 위해 일반적으로 사용되는 첨가량 및 분해 또는 분산의 방법이 사용될 수 있다.

상기 언급된 안료는 특별히 제한되지는 않지만, 특히, 하기 (1) 내지 (10)에 나열된 것들을 포함한다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 또는 그들 중 둘 또는 그 이상이 조합으로 사용될 수 있다.

(1) 증량제 안료 : 중탄산칼슘, 가벼운 미세(light fine) 칼슘 카보네이트, 흰 대리석, 고령토(kaolin), 점토, 자기 점토, 도토(china clay), 규조토, 하이드로스 미세 규산(hydrous fine silicic acid), 활석, 바륨 술페이트, 침전 바륨 술페이트, 바륨 카보네이트, 실리카 분말, 규회석, 등.

(2) 금속 분말 안료 : 알루미늄 분말, 구리 분말, 스테레스강 분말, 니켈 분말, 등.

(3) 무기 안료 : 흰색 색소, 예를 들어 루타일 형태의 산화 티타늄, 아나타제 형태의 산화 티타늄, 안티몬 삼산화 아연백, 리스폰, 흰색 납 및 아연백(산화 납); 흑색 색소, 예를 들어 카본 블랙, 등검댕(lamp black), 흑연, 철 흑, 구리/크롬 블랙, 구리/철/망간 블랙 및 코발트/철/크롬 블랙; 적색 또는 오렌지색 색소 예를 들어, 울리브데이트 오렌지 및 산화철 적색; 황색 색소 예를 들어 크롬 옐로, 황색 산화철, 오키(ocher), 티탄 옐로 및 티탄/안티몬/크롬 옐로; 녹색 색소, 예를 들어 크롬 그린, 산화 크롬 그린, 코발트/티탄/니켈/아연 그린, 코발트/알루미늄/크롬 그린 및 코발트 그린; 청색 색소, 예를 들어 울트라마린 블루, 감청색, 코발트 블루 및 코발트/알루미늄/크롬 블루; 보라색 색소 예를 들어 코발트 보라 및 망간 보라, 등.

(4) 유기 안료 (적색/오렌지색 색소) : 불용성 아조 안료, 예를 들어 퍼마넨트 레드(Permanent Red) 4R, 디니트로아닐린 오렌지(Dinitroaniline Orange), 브릴리언트 카르민(Brilliant Carmine) FB, 퍼마넨트 레드(Permanent Red) F5RK, 피라졸론 오렌지(Pyrazolone Orange), 피라졸론 레드(Pyrazolone Red) 및 벤즈이미다졸론 오렌지(Benzimidazolone Orange); 가용성 아조 안료 예를 들어 퍼마넨트 레드(Permanent Red) 2B, 레이크 레드(Lake Red), 보르독스(Bordeaux) 10B, BON 마룬 미디움(Maroon Medium) 및 BON 마룬 라이트(Maroon Light); 안트라퀴논 안료, 예를 들어 안트라퀴논 레드(Anthraquinone Red); 티오인디고 안료 예를 들어 티오인디고 보르독스(Thioindigo Bordeaux); 페릴렌 안료, 예를 들어 페릴렌 레드(Perylene Red), 페릴렌 스칼렛(Perylene Scarlet) 및 페릴렌 마룬(Perylene Maroon); 퀴나크리돈 안료 예를 들어 퀴나크리돈 레드(Quinacridone Red), 퀴나크리돈 마젠타(Quinacridone Magenta), 디클로로퀴나크리돈 마젠타(Dichloroquinacridone Magenta), 퀴나크리돈 마룬(Quinacridone Maroon) 및 퀴나크리돈 스칼렛(Quinacridone Scarlet); 디케토피롤로피롤 안료 예를 들어 디케토피롤로피롤 레드(Diketopyrrolopyrrole Red); 등.

(5) 유기 안료 (황색 색소) : 모노아조 색소 예를 들어 패스트 옐로(Fast Yellow) G, 패스트 옐로(Fast Yellow) 10G, 패스트 옐로(Fast Yellow) 5GX, 패스트 옐로(Fast Yellow) FGL, 벤즈이미다졸론 옐로 (Benzimidazolone Yellow) H3G 및 벤즈이미다졸론 옐로(Benzimidazolone Yellow) H4G; 디아조 안료 예를 들어 퍼마넨트 옐로 (Permanent Yellow) HR, 농축 아조 안료, 이소인돌리논 옐로(Isoindolinone Yellow) 및 이소인돌린 옐로(Isoindoline Yellow); 인단트렌 (안트라퀴논) 안료 예를 들어 안트라피리미딘 옐로(Anthrapyrimidine Yellow) 및 플라반트론 옐로(Flavanthrone Yellow); 금속 착물 색소 예를 들어 아조메틴 구리 착물 옐로, 니트로소 니켈 착물 옐로 및 니켈 아조 옐로; 퀴노프탈론 노랑 색소 예를 들어 퀴노프탈론 옐로(Quinophthalone Yellow); 등.

(6) 유기 안료 (녹색 안료) : 염소화된 프탈로시아닌 그린, 브로모클로린화된 프탈로시아닌 그린, 등.

(7) 유기 안료 (청색 색소) : 구리 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 블루, C.I. 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15:1, C.I. 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15:2, C.I. 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15:3, C.I. 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15:4, 금속-프리 프탈로시아닌 블루, 인단트렌 블루(Indantrene Blue), 등.

(8) 유기 안료 (자색 안료) : 디옥사진 바이올렛(Dioxazine Violet), 퀴나크리돈 바이올렛(Quinacridone Violet), 등.

(9) 녹 방지 안료 : 아연 분말, 아산화아연, 적색 납, 크롬산 아연, 흑연산 칼슘, 크롬산 스트론튬, 시안아미드화 납, 염기성 크롬산 납, 염기성 황산 납, 포스페이트염 녹 방지 안료, 울리브데이트 녹 방지 색소, 포스포울리브데이트염 녹 방지 색소, MIOs, 등.

(10) 기타 : 형광 안료, 유리 비드, 일산화납, 무지개빛 안료, 백운석, 알루미늄 실리케이트, 등.

상기 색소는 염색된 안료의 형태로 또한 사용될 수 있다.

상기 언급된 첨가제는 특별히 제한되지는 않지만, 특히, 하기 나열된 (1) 내지 (16)을 포함한다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 그들 중 둘 또는 그 이상이 조합으로 사용될 수도 있다.

(1) 레벨링제(Leveling agent) : 폴리비닐 부티랄, 폴리알킬 아크릴레이트, 디메틸실록산, 등.

(2) 자외선 흡수제 : 벤조트리아졸류, 벤조페논류, 살리실레이트류, 시아노아크릴레이트류, 아닐리드 옥살레이트, 트리아진류, 등.

(3) 자외선 안정화제 : 장애된 아민류, 벤조에이트류, 등.

(4) 항산화제 : "Antioxidant Handbook"(Ken-ichi Sawatari, Taiseisha에 의해 1976년 발행), "Plastics", Vol. 43. No. 11 (pp. 52-54, 1992) 등에 설명된 페놀릭계, 티오에테르, 포스피트 및 기타 화합물들.

(5) 중합 저해제 : 히드로퀴논, 메토퀴논, 벤조퀴논, 2,6-di-tert-부틸-4-메틸페놀, 등.

(6) 충전제 : 활석, 실리카, 등.

(7) 결합제 : 실란, 티타네이트, 등.

(8) 녹 저해제 : 아연, 알루미늄 포스페이트, 아미노 카르복실산, 등.

(9) 탈수제 : 가수분해가능한 에스테르 화합물, 예를 들어 메틸 오르토포메이트 및 에틸 오르토포메이트, 등.

(10) 항균제 : 은-함유 항균제, 제올라이트, 4차 암모늄 염, 등.

(11) 금속 불활성화제 : 히드라진, 등.

(12) 용매-기재 조성물용 증점제 : 유기 벤토나이트류, 초미세 실리카 종류들, 표면-처리된 칼슘 카보네이트, 아미드 왁스류, 수소화된 피마자유-유도된 왁스류, 벤질리덴소르비톨류, 다양한 금속 비누류, 산화된 폴리에틸렌류, 중합된 식물유, 술페이트 에스테르 음이온성 계면활성제류, 폴리에테르-에스테르 계면활성제류, 폴리카르복실산 아민 염류, 등.

(13) 용매-기재 분산제 및 습윤제 : 고분자 불포화 폴리카르복실산류, 폴리에테르 폴리에스테르 카르복실산 염류, 고분자 폴리에스테르 산 폴리 아민 염류; 고분자 폴리카르복실산 염류, 포스페이트 에스테르류, 고분자 폴리에스테르 산 아미드 아민 염류, 긴-사슬 폴리아미드 포스포릭 산 염류, 지방족 폴리아미드류, 긴-사슬 폴리아미드류 및 고분자 폴리에스테르 산류로부터의 염류, 포스페이트 에스테르 염류, 고분자 폴리에테르류, 등.

(14) 소포제 : 실리콘 소포제류, 옥시알킬렌 소포제류, 플루로닉(Pluronic) 소포제류, 미네랄 소포제류, 등.

(15) 계면활성제 : "Novel Structure Active Agents"(Hiroshi Horiguchi, Sankyo Shuppan 에 의해 1986 년 발행) 등에 설명된 음이온성, 비이온성, 양쪽성 및 기타 화합물들.

(16) 기타 : 강화 재료류, 가소제류, 윤활유류, 방부제류, 부식 저해제류, 색소 분산제류, 흐름 개질제류, 과산화물 분해제류, 주조 탈색제류, 형광 증백제류, 유기 방염제류, 무기 방염제류, 처짐 방지제류, 용융 흐름 개질제류, 정전기 방지제류, 항조류제류, 항균제류, 난연제류, 슬립제류(slip agents), 금속 킬레이트화제류, 향차단제류, 열 안정화제류, 가공 안정화제류, 착색제류, 등.

조성물이 상기에서 언급된 가교제를 함유할 때, 가교제는 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2), 또는 폴리에테르 폴리올 (B), 또는 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)와 폴리에테르 폴리올 (B)를 상호 가교시켜, 유연성뿐만 아니라 경도를 갖는 코팅 필름을 제공할 수 있다.

본 발명의 경화가능한 코팅 조성물은 그들의 용도 또는 가교제 종류에 따라 다양한 경화 조건하에서 경화될 수 있으며, 예를 들어 일반적인 온도-고정 또는 열경화성 조성물로서 사용될 수 있다. 가교제의 첨가량 또는 가교제의 첨가 및 분산 방법은 특별히 제한되지는 않지만, 일반적인 폴리올-함유 경화가능한 코팅 조성물을 제조하는데 일반적으로 사용되는 첨가량 또는 첨가 및 분산 방법이 사용될 수 있다.

상기에서 언급된 가교제는 그것이 아크릴계 폴리올 및 폴리에테르 폴리올에 적용가능한 한 특별히 제한되지는 않지만, 특히 (블록) 폴리아소시아네이트류, 아미노플라스틱 수지 등을 포함한다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있으며, 그들 중 둘 또는 그 이상이 조합으로 사용될 수도 있다. 그들 중에서, (블록) 폴리아소시아네이트 화합물을 필수 성분으로서 함유하는 것들이 바람직하다.

용어 "(블록) 폴리아소시아네이트 화합물"은 폴리아소시아네이트 화합물 및/또는 블록 폴리아소시아네이트 화합물을 의미한다.

상기 언급된 폴리아소시아네이트 화합물은 특별히 제한되지는 않지만, 각 분자내에 둘 이상의 이소시아네이트기를 갖는 임의의 화합물일 수 있다. 따라서, 그것은 특히, 폴리아소시아네이트류, 예를 들어 톨릴렌 디이소시아네이트, 자릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥살 이소시아네이트), 라이신 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 트리페닐메탄트리이소시아네이트, 메틸 2,6-디이소시아네이트 헥사노에이트, 2-이소시아네이트메틸-2,6-디이소시아네이트카프로에이트; 이들 폴리아소시아네이트류 및 다른 폴리아소시아네이트 유도체류(개질류)의 부가생성물, 뉴렛 및 아소시아누레이드 형태들을 포함한다.

상기 언급된 블록 폴리아소시아네이트 화합물은 경화가능한 코팅 조성물의 가열로 건조 단계에서 가교를 시키고 일반적인 온도에서 그들의 저장 안정성을 개선시키기 위하여, 일반적으로 화합물의 이소시아네이트기를 차단제로 차단함에 의해 폴리아소시아네이트 화합물로부터 생성된다.

차단제는 특별히 제한되지는 않지만, 특히, ϵ -카프로락탐, 페놀, 크레졸, 옥실류, 알콜류 등의 화합물을 포함한다.

상기의 (블록) 폴리아소시아네이트 화합물로서 상업적으로 이용가능한 화합물은 예를 들어, Sumidur N 3200, Sumidur N 3300, Sumidur BL 3 175, Desmodur N 3400, Desmodur N 3600, Desmodur VPLS 2102 (상표명, Sumitomo Bayer Urethane 제품), Duranate E-402-90T(상표명, Asahi Chemical Industries 제품), LTI(상표명, Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd) 등이 있다. 코팅 필름이 황색화되는 것을 방지하기 위해, 방향족 고리에 직접 결합된 이소시아네이트기가 없는 비-황색 폴리아소시아네이트가 바람직하다.

상기 (블록) 폴리아소시아네이트의 양은 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 예를 들어, 상기 언급된 폴리올내의 히드록실기의 몰에 대해 (블록) 폴리아소시아네이트 화합물내의 이소시아네이트기가 0.6 내지 1.4 몰이다. 그것이 0.6 몰 미만일 때, 다량의 미반응의 히드록실기가 경화가능한 코팅 조성물내에 남을 것이고, 따라서 수득된 경화가능한 코팅 조성물을 사용하여 형성된 경화된 코팅 필름의 내후성이 저하된다. 그것이 1.4 몰을 초과할 때, 다량의 미반응 이소시아네이트기가 코팅 필름내에 남을 것이고, 코팅 필름의 경화 단계에서 공기중의 수분과 반응하고, 이것은 코팅 필름의 발포 또는 백화를 가능하게는 야기시킬 수 있다. 더욱 바람직한 양은 0.8 내지 1.2 몰이다.

상기 언급된 아미노플라스트 수지는 아미노-함유 화합물, 예를 들어 엘라민 또는 구아나민, 및 포름알데히드로부터의 부가 축합 생성물이다. 그것은 또한 아미노 수지로 불려진다.

아미노플라스트 수지는 특별히 제한되지 않지만, 특히 엘라민 수지, 예를 들어 디메틸롤엘라민, 트리메틸롤엘라민, 테트라메틸롤엘라민, 펜타메틸롤엘라민, 헥사메틸롤엘라민, 완전한 알킬형 메틸화된 엘라민, 완전한 알킬형 부틸화된 엘라민, 완전한 알킬형 이소부틸화된 엘라민, 완전한 알킬형 혼합 에테르화된 엘라민, 메틸롤형 메틸화된 엘라민, 이미노 형 메틸화된 엘라민, 메틸롤 형 혼합 에테르화된 엘라민 및 이미노 형 혼합 에테르화된 엘라민; 및 구아나민 수지 예를 들어 부틸화된 벤조구아나민, 메틸/에틸 혼합 알킬화된 벤조구아나민, 메틸/부틸 혼합 알킬화된 벤조구아나민 및 부틸화된 글리콜우릴을 포함한다.

아미노플라스트 수지로서 이용가능한 상업적인 제품으로는, 이들중에서, Cymel 1128, Cymel 303, Mycoat 506, Cymel 232, Cymel 235, Cymel 771, Cymel 325, Cymel 272, Cymel 254 및 Cymel 1170 (모두 상표명, Mitsui Cytec 제품) 등이 언급될 수 있다.

상기 아미노플라스트 수지의 사용량은 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 예를 들어, 폴리올 및 아미노플라스트 수지 사이의 고체-기존 중량비가 9/1 내지 6/4 이다. 상기의 폴리올의 비율이 6/4 미만일 때, 수득된 코팅 필름은 과도하게 경직되고, 따라서 경도와 유연성 사이의 균형이 가능하게는 불량해질 수 있다. 상기의 폴리올의 비율이 9/1 을 초과할 때, 충분한 정도로 가교가 진행되지 않을 것이며, 따라서 수득된 코팅 필름이 내수성 및/또는 내용매성에서 가능하게는 열등하게 될 수 있다.

상기 언급된 이들 종류들은 가교제로서 사용될 수 있으며, 동시에 본 발명에 따른 코팅용 수지 조성물 및 각 분자내에 둘 이상의 이소시아네이트기를 갖는 (블록) 폴리아소시아네이트 화합물을 함유하는 경화가능한 코팅 조성물을, 비히클(vehicle)로서 함유하는 코팅은, 투명한 탑 코팅으로서 사용될 수 있다. 투명한 탑 코팅은 일반적으로 안료를 함유하지 않지만, 코팅 필름의 투명도를 손상시키지 않는 양으로 상기 언급된 안료를 함유할 수 있다. 그러한 투명한 탑 코팅이 자동차의 외부 피복물에 도포되는 경우, 수득된 코팅 필름은 자동차의 외부 피복물에 요구되는 스크래치(scratch) 저항성 및 산성비 저항성(최근의 관심사)에서, 아미노플라스트 수지가 사용되는 종래의 아크릴성 투명한 탑 코팅에 비해 현저하게 우수하다.

상기 경화가능한 코팅 조성물은 필요한 경우, 폴리올의 히드록실기와 가교제의 가교 반응을 증진시키기 위한 경화 촉매를 함유할 수 있다. 그러한 경화 촉매는 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 상기 언급된 (블록) 폴리아소시아네이트 화합물이 사용될 때, 이후에 언급될 특정 온도 초과에서 그들의 촉매적 활성을 나타내는 온도-감응성 촉매, 일반적인 온도 또는 가열하에서 그들의 촉매적 활성을 보여주는 메탈-함유 유기 화합물(예: 디부틸틴 디라우레이트), 및 삼차 아민이 바람직하게는 사용된다. 상기 언급된 아미노플라스트 수지가 사용될 때, 산성 또는 염기성 경화 촉매가 바람직하게는 사용된다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 그들 중에서 둘 또는 그 이상이 조합으로 사용될 수도 있다. 그들 중에서, 온도-감응성 촉매 및 금속-함유 유기 화합물(예: 디부틸틴 디라우레이트)가 바람직하고, 상기 금속-함유 유기 화합물이 사용될 때, 산성 물질이 조합으로 바람직하게는 사용된다. 따라서, 본 발명의 경화가능한 코팅 조성물의 바람직한 구현예에서, 가교제는 필수 구성성분으로서 (블록) 폴리아소시아네이트를 함유하고, 경화가능한 코팅 조성물은 추가적으로 (1) 금속-함유 유기 화합물 및 산성 물질 또는 (2) 온도-감응성 촉매를 함유한다. 금속-함유 유기 화합물 플러스 산성 물질 및 온도-감응성 촉매가 동시에 사용될 수 있다.

상기 가교제가 필수 구성성분으로서 (블록) 폴리아소시아네이트 화합물을 함유하는 경우, 본 발명의 경화가능한 코팅 조성물은 건조 공정에서, 폴리우레탄 수지-기재 코팅 조성물이 되고, 이것은 히드록실기와 이소시아네이트기의 반응에 의한 우레탄 결합 형성의 결과로서 반응 경화형 코팅이다. 구현 모드 (1) 에서, 경화 단계에서 반응성은 금속 촉매 및 산성 물질의 조합때문에 높으며, 양호한 외관의 코팅 필름이 형성되고, 2-성분 코팅의 경우에 추가적으로 코팅물의 쏘 라이프가 충분히 긴 시간동안 보장될 수 있다. 특히 폴리올의 분자량이 작은 경우, 건조 특성을 보장하기 위한 첨가량을 증가시키는 것이 필요하게 된다; 결과적으로, 코팅물의 쏘 라이프가 짧아진다. 그러나, 상기에서 언급된 기술을 사용함으로써, 쏘 라이프를 충분한 정도로 유지하는 것이 가능하게 된다.

상기에서 언급된 구현 모드 (1) 에서, 금속-함유 유기 화합물은 그것이 하나 이상의 금속-탄소 결합을 갖는 유기금속 화합물 또는 하나 이상의 금속-헤테로 원자 결합을 갖는 금속-함유 유기 화합물인 한 특별히 제한되지 않는다. 따라서, 그것은 유기금속 화합물뿐만 아니라, 유기금속 화합물의 지방산 염, 유기금속 화합물의 티오글리콜산 에스테르염, 금속 비누 등을 포함하며, 그들 중 하나 또는 둘 또는 그 이상이 사용될 수 있다. 여기서 사용되는 용어 "금속 비누" 는 지방산 알칼리 금속 염 외의 금속염을 의미한다(좁은 의미의 비누). 그러한 금속-함유 유기 화합물은 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 주기율 표 3A 내지 7A, 8 및 1B 족 중 하나에 속하는 전이 금속 원소 또는 2B 내지 6B 족 중 하나에 속하는 금속 원소를 함유하는 금속-함유 유기 화합물일 수 있다. 그러나, 주석, 아연, 납 및 비스무스로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 함유한 금속-함유 유기 화합물이 바람직하다. 그들 중에서, 경화 촉매 활성, 내후성, 코팅 필름 착색 및 비용의 관점에서, 주석-함유 유기 화합물이 특히 바람직하다.

주석-함유 유기 화합물로서는, 예를 들어, 유기주석 화합물류, 예를 들어 디부틸틴 디글로리드; 유기주석 화합물의 지방산 염류, 예를 들어 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디(2-에틸헥사노에이트), 디부틸틴 디아세테이트, 디헥실틴 디아세테이트, 디옥틸틴 디라우레이트, 옥토에이트 제1주석, 테트라-n-부틸-1,3-디아세트옥시-디스탄옥산(상표명: TK-1, Takeda Chemical Industries 제품); 유기주석 화합물의 티오글리콜산 에스테르 염, 예를 들어 디메틸틴 비스(이소옥틸 티오글리콜레이트) 및 디옥틸틴 비스(이소옥틸 티오글리콜레이트); 금속 비누 예를 들어 옥틸레이트 제1주석, 데카노에이트 제1주석; 등이 언급될 수 있다.

아연-함유 유기 화합물로서, 특히, 아연 2-에틸헥사노에이트 및 아연 나프테네이트가 언급될 수 있다. 납-함유 유기 화합물로서는, 예를 들어 납 스테아레이트, 납 2-에틸헥사노에이트 및 납 나프테네이트가 언급될 수 있다. 비스무스-함유 유기 화합물로서는, 특히 비스무스 2-에틸헥사노에이트 및 비스무스 나프테네이트가 언급될 수 있다.

경화가능한 코팅 조성물에서 금속-함유 유기 화합물의 중량비는 바람직하게는, 예를 들어 경화가능한 코팅 조성물 100 중량%에 대해 1ppm 내지 5 중량%이다. 그것이 1 ppm 미만일 때, 원하는 반응 경화성이 얻어지지 않을 것이며, 따라서, 특히, 수득된 코팅 필름의 특히 내후성, 내화학적 및 내수성이 가능하게는 감소될 수 있다. 5 중량%를 초과할 때, 반응 경화성이 현저하게 급속해지고, 따라서 수득된 코팅 필름은 양호한 외관을 얻는데 가능하게는 실패할 수 있으며, 또는 코팅물의 쏘트 라이프가 가능하게는 유지되지 않을 수 있다. 더욱 바람직한 범위는 10 ppm 내지 1 중량%이고, 더욱 더 바람직한 범위는 50 ppm 내지 0.5 중량%이다.

상기 언급된 산성 물질은 단독으로 사용될 때 반응에서 촉매 활성을 나타내지만, 상기 언급된 금속-함유 유기 화합물과 조합되어 사용될 때, 금속-함유 유기 화합물의 촉매 활성을 억제한다. 용어 "산성 물질"은 25 °C의 수성 용액에서 0.66의 pKa 값을 나타내는 트리클로로아세트산 이상의 화합물을 의미한다. 따라서, 신중하게는 카르복실산류가 사용된다. 카르복실산류 중에서, 일반적인 온도(25 °C)에서 액체이고, 일반적인 압력에서 비등점이 350 °C 이하인 것들이 바람직하다. 사용 조건에 따라, 경화 반응 조건에서 휘발성인 이러한 카르복실산이 어떤 경우에는 바람직하게는 선택될 수 있다. 상기 산성 물질은 단독으로 사용되거나, 그들 중 둘 또는 그 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

상기 카르복실산류로서, 특히, 알킬 카르복실산류, 아르알킬 카르복실산류, 아릴 카르복실산류, 알카릴 카르복실산류, 시클로알킬 카르복실산류, 알케닐 카르복실산류, 시클로알케닐 카르복실산류, 다른 탄화수소-기재 카르복실산류, 치환된 탄화수소-기재 카르복실산류, 이들로부터 유도된 치환 생성물류 등이 언급될 수 있다. 더욱 바람직한 것은 알킬 카르복실산류, 아릴 카르복실산류, 알케닐 카르복실산류 및 시클로알킬 카르복실산류이다. 더욱 바람직한 것은 알킬 카르복실산류이다.

알킬 카르복실산류로서, 특히, 아세트산, 프로피온산, 헥산산, 2-에틸헥산산, 옥탄산, 데칸산, 라우르산, 스테아르산, 콜로로아세트산, 디클로로아세트산 및 트리클로로아세트산이 언급될 수 있다. 바람직한 것은 총 2 내지 20 개의 탄소 원자를 함유한 알킬 카르복실산이다. 탄소 원자의 총 수가 2 미만 또는 20 초과일 때, 본 발명의 효과는 만족스러운 정도로 나타나지 않을 수도 있다. 코팅 조성물이 2-성분 형태를 가지며 경화 온도가 100 °C 이하인 경우, 가공성 및 코팅 필름의 물리적인 관점에서, 일반적인 온도에서 액체이고 경화 반응 온도에서 휘발성인, 총 2 내지 6 탄소 원자를 함유하는 카르복실산을 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 표면 부식, 독성, 안전성 및 비용의 관점에서, 아세트산 또는 프로피온산을 선택하는 것이 특히 바람직하다.

경화가능한 코팅 조성물에서 산성 물질의 중량비는 경화가능한 코팅 조성물 100 중량%에 대해, 예를 들어 바람직하게는 10 ppm 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 50 ppm 내지 5 중량%, 더욱 더 바람직하게는 100 ppm 내지 3 중량%이다. 산성 물질과 금속-함유 유기 화합물 사이의 몰 비(산성 물질의 몰 수/ 금속-함유 유기 화합물의 몰 수)는 바람직하게는 1/3 내지 200/1, 더욱 바람직하게는 1/2 내지 150/1, 더욱 더 바람직하게는 1/1 내지 100/1이다.

상기 구현 모드 (2)에서, 용어 "온도-감응성 촉매"는 히드록실기 및 이소시아네이트기 사이의 반응에 대해 60 °C 또는 그 이상에서 그것의 촉매 활성을 나타내는 촉매를 의미한다. 일반적인 촉매와 달리, 그러한 온도-감응성 촉매는 촉매 활성을 나타내는 온도 미만에서는 히드록실기 및 이소시아네이트기 사이의 반응을 촉진시키지 않는다. 따라서, 코팅이 2-성분 형태를 가질 때, 그러한 온도-감응성 촉매의 사용은 조성물이 재빨리-건조되게 하고, 만족스러운 수준으로 쏘트 라이프를 유지하는 것이 가능하게 한다. 또한, 적용이 일반적으로 실온에서 수행되고, 히드록실기 및 이소시아네이트기 사이의 반응이 적용 후 바로 진행되지 않기 때문에, 적용 후에 코팅 필름의 레벨링을 위한 충분한 시간이 있고, 따라서, 고품질의 외관이 얻어질 수 있다. 온도-감응성 촉매로서는 70 °C 또는 그 이상에서 촉매 활성을 나타내는 촉매를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

온도-감응성 촉매의 구체적인 예로는, 화학명 또는 상품명으로, 80 °C에서 히드록실기 및 이소시아네이트기 사이의 반응의 촉매 활성을 나타내는 모노-n-부틸틴 지방산 염(상품명: SCAT-24, Sankyo Yuki Gosei 제품)이 언급될 수 있다. 상기 촉매가 사용될 때, 산이 경화가능한 코팅 조성물에 함유되는 경우 쏘트 라이프를 짧아지게 하는 경향이 있기 때문에, 조성물이 산을 함유하지 않는 것이 바람직하다.

온도-감응성 촉매의 중량비는 예를 들어 경화가능한 코팅 조성물의 100 중량%에 대해 바람직하게는 10 ppm 내지 5 중량%이다. 10 ppm 미만이면, 원하는 경화성이 나타나지 않을 것이며, 따라서 코팅 필름의 내후성, 내화학적 및 내수성이 가능하게는 감소될 수 있다. 5 중량% 초과이면, 반응 경화성이 과도하게 급속해지고, 따라서 양호한 코팅 필름 외관이 얻어질 수 없거나, 코팅물의 쏘트 라이프가 더이상 유지되지 않을 수 있다. 30 ppm 내지 2 중량%의 범위가 더욱 바람직하며, 50 ppm 내지 0.5 중량%가 더욱 더 바람직하다.

본 발명에 따른 경화가능한 코팅 조성물에서 사용될 수 있는 경화 촉매의 구체적인 예로서는 상기에서 이미 언급된 것에 더하여, 인산 및 포스페이트 에스테르류, 예를 들어 인산, 모노에틸 포스페이트, 모노에틸 포스페이트 및 디부틸 포스페이트; 유기 술폰산, 예를 들어 p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 도데실벤젠술폰산, 메틸 p-톨루엔술폰포네이트; 염기성 촉매, 예를 들어 소듐 메톡사이드, 소듐 에톡사이드, 포타슘 메톡사이드, 포타슘 에톡사이드, 포타슘 tert-부톡사이드, 소듐 히드록사이드 및 포타슘 히드록사이드; 아민 촉매, 예를 들어 암모니아, 트리에틸아민 및 트리프로필아민; 등을 언급할 수 있다.

상기 경화가능한 코팅 조성물이 기재에 적용되어 경화될 때, 코팅 필름을 형성할 수 있다.

기재는 특별히 제한되지는 않지만, 특히 무기 기재 예를 들어, 유리, 슬레이트, 콘크리트, 모르타르, 세라믹 및 돌; 금속성 기재, 예를 들어, 알루미늄, 철, 아연, 주석, 구리, 티타늄, 스테레스강으로 만들어진 판, 주석 판, 아연도금된 철 시트, 아연-, 구리-, 크롬- 등 금속-도금된 금속, 크로메이트- 또는 포스페이트- 처리된 또는 다른 표면 처리된 금속 등; 폴리에틸렌, 폴리비닐 클로리드, ABSs(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌), FRPs(섬유-강화된 플라스틱), 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리메탈 메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 나일론 수지, 등으로 만들어진 플라스틱 기재; 합성 가죽: 히노키(hinoki, Japanese cypress), 참죽 나무, 소나무 등으로 만들어진 나무 기재 및 합판 등; 기타 유기 물질, 예를 들어 섬유, 종이 등을 포함한다. 이들 기재는 경화가능한 코팅 조성물의 적용에 앞서, 프라이머(primer), 언더코팅(undercoating), 중간 코팅, 및/또는 탑 코팅, 예를 들어, 금속성 베이트 코팅등으로 코팅될 수 있다.

상기 경화가능한 코팅 조성물을 그들로부터 코팅 필름을 형성하기 위해 적용하는 방법 및 경화 방법은 특별히 제한되지는 않지만, 경화가능한 코팅 조성물이 사용되는 적용 분야에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 따라서, 적용 방법은 특히, 항청 코팅, 브러쉬 코팅, 롤 및 브러쉬 코팅, 분사 코팅, 흘 코팅, 스프인 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 흐름 코팅, 정전기 코팅, 다이 코팅, 필름 박층, 젤 코팅 등의 코팅 기술을 포함한다. 경화는, 예를 들어, 일반적인 온도 경화 또는 가열 경화의 방식으로 실행될 수 있다.

상기 언급된 경화가능한 코팅 조성물로부터 수득된 코팅 필름의 필름 두께는 특별히 제한되지는 않지만, 원하는 적용에 따라 적절하게 선택될 수 있다.

상기-경화가능한 코팅 조성물은 기본적인 성능 특성, 예를 들어 경도, 광택, 두께의 느낌 및 내용매성에서 우수하고, 매우 높은 수준의 내후성 및 추가적으로 유연성을 가지는 코팅물을 또한 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 경화가능한 코팅 조성물의 적용 분야는 특별히 제한되지는 않지만, 조성물은 언더 코팅, 중간 코팅 또는 탑 코팅으로서, 예를 들어, 플라스틱 성형품(필름 및 시트 포함), 태양 전지, 중합체 전지, 가정용 전기 기구, 강철 제품, 큰-규모 구조물, 자동차, 배, 건물, 건설 재료, 목공품, 담장, 진열품, 기계류, 공구류 또는 기구류, 산업 기구류, 유리 제품류 및 다양한 산업 제품용으로 적합하게 사용될 수 있다. 조성물은 기계적인 충격에 대한 기재 표면을 보호하고, 양호한 외관의 표면을 제공하며, 보호성, 장식성 등의 기능을 지속시킴에 의해 기재의 수명을 연장시키며, 유지 비용을 감소시키면서 상기 언급된 그러한 기본적인 성능 특성을 제공할 수 있다. 조성물은 높은 고체 함량을 가질 수 있으며, 따라서 원료 절감 및 환경 보호 관점에서 부과된 요구사항을 만족시킬 수 있다.

본 발명의 코팅용 수지 조성물 및 경화가능한 코팅 조성물은, 상기에 언급된대로 구성되며, 양호한 기본적인 성능 특성, 예를 들어, 고광택 및 높은 내후성, 뿐만 아니라 높은 경도 및 양호한 유연성을 갖는 경화된 코팅 필름을 제공할 수 있으며, 높은 고체 함량을 가질 수 있다. 본 발명의 경화가능한 코팅 조성물은 경화 공정에서 높은 반응성을 나타내며, 따라서 양호한 외관의 코팅물을 형성할 수 있고, 추가적으로 코팅 조성물은 만족스러운 기간동안 그들의 뜻 라이프를 유지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 코팅용 수지 조성물 및 경화가능한 코팅 조성물은 건물, 자동차, 배, 산업 장치 및 장비, 다양한 산업 제품 등에 적용될 때, 경도, 광택, 두께의 느낌, 및 내용매성과 같은 기본적인 성능 특성을 제공할 수 있으며, 기계적 충격에 대해 표면을 보호할 수 있고, 표면에 양호한 외관을 제공할 수 있으며, 보호성, 장식성 등의 기능을 유지시킴으로써, 제품 수명을 연장시킬 수 있고, 유지 비용을 감소시킬 수 있다.

실시예

하기 실시예는 본 발명을 더욱 상세하게 설명할 것이다. 그러나, 그들은 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다. "부"는 "중량부"를 의미한다.

실시예 1

교반기, 온도계, 응축기 및 질소 유입 튜브가 갖추어진 4-목 플라스크에 용매 (C)로서 60 부의 n-부틸 아세테이트, 및 표 1 에 명시된 40 부의 폴리프로필렌 글리콜 (PPG)(상품명: G-700, Asahi Denka Kogyo 제품)을 채우고, 내용물을 130 °C까지 가열하고, 표 1 에 명시된 중합가능한 불포화 단량체 조성물 및 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (PBO)(중합 개시제, 상품명: 퍼부틸(Perbutyl) O, NOF 회사 제품)를 함유하는 혼합 용액을 6 시간에 걸쳐 적가하였다. 이후 2 시간의 유지는 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합에서 결과된 폴리올 (A1), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)와 70.1 %의 비휘발성 물질 함량을 함유하는 코팅용 수지 조성물을 제공했다. 중합 개시제 PBO는 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 총량에 대하여 8 중량%의 양이 사용되었다.

상기에서 얻어진 코팅용 수지 조성물에서 폴리올 (A1) 및 폴리에테르 폴리올 (B) 사이의 중량비(Ac/PPG)는 표 1 에 보여지는 것과 같다. 폴리올 (A1)의 Tg, 수평균 분자량 및 히드록실값 뿐만 아니라 폴리올 (A1), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물의 비휘발성 물질 함량, 히드록실값 및 점도(가드너(Gardner) 튜브를 사용하여 25 °C에서 측정)는 표 1 에 보여지는 것과 같다.

실시예 2,5,6,8-17,19-20 및 22-25 및 비교예 1-3 에서, 표 1 내지 4 에서 주어진 제형물이 사용되었다. 실시예 1의 절차에 따라, 플라스크를 용매 (C) 및 폴리에테르 폴리올 (B)로 채우고, 표 1 내지 4 에서 명시된 각각의 중합가능한 불포화 단량체 조성물 및 중합 개시제 PBO(상품명: 퍼부틸 O, BOF 제품)를 함유하는 혼합 용액을 6 시간동안 적가하였다. 이후 2 시간의 유지는 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물을 제공했다. 중합 개시제 PBO는 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 총량에 대해 8 중량%로 사용되었다. 코팅용 수지 조성물 각각의 비휘발성 물질 함량, 히드록실값 및 점도(가드너 튜브를 사용하여 25 °C에서 측정)는 표 1 내지 4 에 보여지는 것과 같다.

실시예 3

코팅용 수지 조성물이 n-부틸 아세테이트 40 중량%의 고체 함량으로 희석되는 것을 제외하고는, 실시예 1에서 얻어진 것과 같은 코팅용 수지 조성물로부터 실시예 1에서와 동일한 방식으로 코팅용 수지 조성물을 제조했다.

수득된 테스트 판넬상의 코팅물은 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가되었다. 코팅용 수지 조성물 각각의 비휘발성 물질 함량, 히드록실값 및 점도(가드너 튜브를 사용하여 25 °C에서 측정)는 표 1 에 보여지는 것과 같다.

실시예 4

중합에 의한 폴리올 (A1)의 제조 후 용매 n-부틸 아세테이트를 제거하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 코팅용 수지 조성물이 제조되었다. 코팅용 수지 조성물 각각의 비휘발성 물질 함량, 히드록실값 및 점도(가드너 튜브를 사용하여 25 °C에서 측정)가 표 1 에 보여지는 것과 같다.

실시예 7

교반기, 온도계, 응축기 및 질소 유입 튜브가 갖추어진 4-목 플라스크에 용매 (C)로서 60 부의 n-부틸 아세테이트, 및 폴리에테르 폴리올 (B)로서 표 1 에 명시된 40 부의 폴리프로필렌 글리콜 (PPG)을 채우고, 내용물을 130 °C까지 가열하고, 표 1 에 명시된 중합가능한 불포화 단량체 조성물 및 PBO(상품명: 퍼부틸 O, NOF 제품)를 함유하는 혼합 용액을 3 시간에 걸쳐 적가했다. 이후 2 시간의 유지는 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합으로부터 결과된 폴리올 (A1), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물을 제공했다. 중합 개시제 PBO는 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 총 중량에 대해 8 중량%의 양으로 사용되었다.

실시예 18

교반기, 온도계, 응축기 및 질소 유입 튜브가 갖추어진 4-목 플라스크에 용매 (C)로서 60 부의 n-부틸 아세테이트를 채우고, 내용물을 130 °C까지 가열하고, 표 1 에 명시된 중합가능한 불포화 단량체 조성물 및 PBO(상품명: 퍼부틸 O, NOF 제품)를 함유하는 혼합 용액을 6 시간에 걸쳐 적가했다. 혼합물을 그 온도에서 2 시간동안 유지했다. 중합 개시제 PBO를 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 총 중량에 대해 8 중량%로 사용했다. 그 후, 거기에 폴리에테르 폴리올 (B)로서 표 2 에 명시된 폴리프로필렌 글리콜(PPG)(상품명: EDP-1100, Asahi Denka Kogyo 제품)을 첨가하여, 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합으로부터 결과된 폴리올 (A1), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물을 제공했다.

실시예 21

교반기, 온도계, 응축기 및 질소 유입 튜브가 갖추어진 4-목 플라스크에 용매 (C)로서 60 부의 n-부틸 아세테이트를 채우고, 내용물을 130 ℃까지 가열하고, 표 3에 명시된 중합가능한 불포화 단량체 조성물 및 중합 개시제 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)을 함유하는 혼합 용액을 증류 온도에서 4 시간에 걸쳐 적가했다. 혼합물을 그 온도에서 2 시간동안 유지했다. 중합 개시제 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)을 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 총 중량에 대해 10 중량%의 양으로 사용했다. 그 후, 거기에 폴리에테르 폴리올 (B)로서 표 3에 명시된 폴리프로필렌 글리콜 (PPG)(상품명: G-3000, Asahi Denka Kogyo 제품)을 첨가하여, 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합으로부터 얻어진 폴리올 (A2), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물을 얻었다. 이렇게 얻어진 코팅용 수지 조성물에서 폴리올 (A2) 및 폴리에테르 폴리올 (B) 사이의 중량비 (Ac/PPG)는 표 3에 보여지는 것과 같다.

실시예 26 및 27

실시예 26 및 27은 표 3에 보여진다. 플라스크를 용매 (C) 및 폴리에테르 폴리올 (B)로 채우고, 표 3에 명시된 중합가능한 불포화 단량체 조성물 및 중합 개시제 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(상품명: ABN-E, Japan Hydrazine Kogyo)을 함유하는 혼합 용액을 증류 온도에서 4 시간에 걸쳐 적가했다. 혼합물을 2 시간동안 유지하여, 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물을 얻었다. 이들 실시예에서, 중합 개시제 ABN-E를 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 총량에 대해 10 중량%의 양으로 사용했다. 각각의 코팅용 수지 조성물의 비휘발성 물질 함량, 히드록실값 및 점도(가드너 튜브를 사용하여 측정)는 표 3에 보여지는 것과 같다.

코팅 필름 형성 방법

경화가능한 코팅 조성물을 상기 수득된 코팅용 수지 조성물 및 가교제를 사용하여 하기 (1) 내지 (3)에 언급된 제조 방법 중 하나를 사용하여 제조했다. 또한, 2-성분 우레탄 수지 에나멜을 0.8 mm 두께의 아연 포스페이트-처리된 강철 시트에 도포하여 얻어진 흰색 판넬에 각각의 수득된 경화가능한 코팅 조성물을 도포하여, 코팅 필름을 형성하고 테스트 시편을 제조했다. 사용된 가교제 및 그들의 제형제 양은 표 1 내지 4에 보여지는 것과 같다.

(1) 가교제로서 N 3300(Sumidur N 3300)을 사용하는 제조 방법

상기에서 얻어진 각각의 코팅용 수지 조성물에, 코팅용 수지 조성물내의 히드록실기와 가교제의 이소시아네이트기 사이의 당량비가 1/1인 양으로 가교제로서 Sumidur N 3300(상품명, 폴리이소시아네이트 화합물, Sumitomo Bayer Urethane 제품)을 첨가했다. 철저한 혼합 후 얻어진 경화가능한 코팅 조성물에 톨루엔/자일렌/n-부틸 아세테이트(중량비 = 1/1/1)를 함유하는 시너를 첨가하여 희석하여, 거기에 혼합물의 정도를 이와타(Iwata) 컵으로 10 초간 측정하는 것으로 조절함으로써, 공기 분사에 적용될 수 있도록하는 정도를 갖는 투명한 코팅 조성물을 얻었다.

그 후, 수득된 투명한 코팅물을 흰색 판넬에 약 30 μ m의 건조 필름 두께가 얻어지도록 공기 분사하였다. 강제 건조 후, 판넬에 다양한 테스트를 수행했다. 표 1 내지 6에 언급된 강제 건조의 시간은 내용매성이 출현할 때까지의 시간이다; 건조 시간이 짧을수록, 코팅이 더욱 빨리 건조된다.

(2) 가교제로서 BL 3175(Sumidur BL 3175)를 사용하는 제조 방법

상기의 방법으로 얻어진 각각의 코팅용 수지 조성물에, 코팅용 수지 조성물내의 히드록실기와 가교제의 이소시아네이트기 사이의 당량비가 1/1인 양으로 가교제로서 Sumidur BL 3175(상품명, 블록 폴리이소시아네이트 화합물, Sumitomo Bayer Urethane 제품)을 첨가하고, 이어서 추가적으로 총 고체에 대해 250 ppm의 TK-1(상품명, Takeda Chemical Industries 제품) 및 총 고체에 대해 1000 ppm의 DBTDL을 첨가했다. 철저한 혼합 후 얻어진 경화가능한 코팅 조성물을 톨루엔/자일렌/n-부틸 아세테이트(중량비 = 1/1/1)를 함유하는 시너로 첨가하여 희석하여 수득된 혼합물의 정도를 이와타(Iwata) 컵으로 10 초간 측정하는 것으로 조절함으로써, 공기 분사에 의해 적용될 수 있는 투명한 코팅물을 얻었다.

그 후, 수득된 투명한 코팅을 약 30 μ m의 건조 필름 두께가 얻어지도록, 흰색 판넬에 공기 분사하였다. 판넬을 5 분 동안 실온에서 유지하였고, 이어서 강제 건조하고, 그 후 판넬에 다양한 테스트를 하였다. 이들 방법에서, 강제 건조동안의 시간은 내용매성을 보이는 시간과 일치한다.

(3) Cymel 235를 사용하는 제조 방법

상기 방법에서 얻어진 대로 각각의 코팅용 수지 조성물에, 폴리올 및 아미노플라스트 수지 사이의 중량비가 고체 기준으로 80/20인 양으로 가교제로서 Cymel 235(상품명: 아미노플라스트 수지, Mitsui Cytec 제품)를 첨가하고, 이어서 추가적으로 총 고체에 대해 1,000 ppm의 p-톨루엔 술폰산을 첨가했다. 철저한 혼합 후 얻어진 경화가능한 코팅 조성물을 톨루엔/자일렌/n-부틸 아세테이트(중량비 = 1/1/1)를 함유하는 시너로 희석하여, 수득된 혼합물의 정도를 이와타(Iwata) 컵으로 10 초간 측정으로 조절하여, 공기 분사에 의해 적용될 수 있는 투명한 코팅을 얻었다.

그 후, 얻어진 투명한 코팅물을 약 30 μ m의 건조 필름 두께가 얻어지도록, 상기에서 언급된 대로 흰색 판넬에 공기 분사하였다. 판넬을 5 분 동안 실온에서 유지하였고, 이어서 강제 건조하고, 그 후 수득된 판넬에 다양한 테스트를 하였다. 이들 방법에서, 강제 건조동안의 시간은 내용매성을 보이는 시간과 일치한다.

얻어진 테스트 판넬의 코팅 필름을 하기 (1) 내지 (6)의 방법으로 평가하였다. 평가 결과는 표 1 내지 4에 보여진다.

테스트 시편 평가 방법

(1) 외관

강제 건조 후 코팅 필름을 시각적 관찰에 의해 상태(광택, 부드러움 및 영상 날카로움)에 대해 평가했다. 평가 기준은 하기와 같다:

◎:우수; ○:양호; △:보통; ×:불량.

(2) 광택도

광택도를 VZ-2000(상품명, Nippon Denshoku 제품)을 사용하여 입사각 60°의 광원에서 JIS K 5400에 따라 측정했다.

(3) 연필 경도

연필 스크래치 테스트를 JIS K 5400 8.4.1(기계 방법 테스트)에 따라 수행하고, 코팅 필름상에 스크래치를 만든 연필의 경도를 경도로서 보고했다.

(4) 유연성

JIS K 5400 8.1(막대 직경: 2 mm) 로 규정된 유연 테스트를 수행하고, 코팅 필름의 박피가 발생하는지 아닌지에 따라 평가했다.

◎:우수; ○:양호; △:평균; ×:불량.

(5) 내충격성

JIS K 5400 8.3.2(듀폰 방법)에 따라 테스트를 수행하고, 코팅 필름의 상태를 각각의 낙하 높이에 따라 평가했다.

○:변화 없음; ×: 균열 및/또는 박피.

(6) 내용매성

강제 건조 후, 테스트 판넬을 냉각하여, 실온에서 10 분간 방치했다. 그 후, 코팅 필름을 톨루엔이 스며든 흡착 면으로 50 회 문지르고, 그 후 코팅 필름을 시각적 관찰에 의해 표면 상태에 대해 평가했다. 평가 기준은 하기와 같다:

○: 변화 없음; ×: 광택도의 감소; ××: 코팅 필름의 분해 및 소멸.

또한, 내후성 테스트를 실시예 1, 실시예 12 및 실시예 20에서 얻어진 코팅 필름을 사용하여 하기에 보여지는 방법으로 수행했다.

내후성 테스트(QUV 테스트)

측정 기구로서, 도요 세이키 세이사쿠쇼(Toyo Seiki Seisakusho)의 모델 UVCON UC-1을 사용하여, JIS K 5400-1979 에 따라 테스트를 수행했다. 측정 조건으로는, 70 °C에서 4 시간의 방사 및 50 °C에서 4 시간의 습윤의 사이클을 반복하고, 황화되는 정도(Δb)를 초기와 500 시간 경과 후 측정했다.

(Δb)(황화되는 정도): Nippon Denshoku의 모델 SE-2000을 사용하여 JIS K 5400 에 따라 측정했다.

결과적으로, 실시예 1 에서 얻어진 코팅 필름은 3 의 Δb 를 보였고, 실시예 12 에서 얻어진 것은 10 의 Δb 를 보였으며, 실시예 20 에서 얻어진 것은 1의 Δb 를 보였다. 따라서, 폴리올 (A1)이 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 함유하는, 실시예 1 에서의 경화가능한 코팅 조성물은 어떠한 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체도 없는 실시예 12에서의 경화가능한 코팅 조성물과 비교하여 매우 높은 수준의 내후성을 가지는 코팅 필름을 제공했다. 또한, 실시예 20 의 경화가능한 코팅 조성물은 시클로알킬 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체 및 자외선 안정화기-함유 중합가능한 불포화 단량체와 폴리올 (A1)의 조합된 사용때문에 내후성이 상당히 개선됨을 보였다.

[표 1]

		경사각									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
폴리올 (A1) 중합가능한 환포화 단량체 (부)	MAA	3.2	2.6	3.2	3.2	—	2.9	3.2	3.2	3.2	—
	HEMA	27	—	27	27	20	60.4	—	27	—	27
	HPMA	—	66.9	—	—	10	—	—	—	25	—
	HEA	—	—	—	—	—	—	12.4	—	—	—
	PX-1	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—
	4MeOHCHMMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	St	20	17.4	20	20	10	5	30	20	20	20
	CHMA	40	13.1	40	40	55	—	51	—	11.8	—
	IB-X	—	—	—	—	—	28	—	49.8	—	—
	MMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	t-BMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29
	i-BMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BMA	9.8	—	9.8	9.8	—	—	—	—	—	20.8
	BA	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
	LMA	—	—	—	—	—	3.4	—	—	—	—
	2EHA	—	—	—	—	—	—	3.4	—	—	—
폴리올 (B) Ac/PPG (wt%)	Tg	73	48	73	73	60	60	65	121	31	73
	Ac-Mn	4000	4000	4000	4000	4000	5000	5000	4000	4000	4000
	OHV	117	261	117	117	125	261	60	117	270	117
	Ac/PPG (wt%)	G-700	G-700	G-700	G-700	P-1000	G-700	G-700	G-700	G-700	G-700
	중 OHV	100/40	100/70	100/40	100/40	100/20	100/90	100/40	100/40	100/70	100/40
	NV (%)	148	246	148	148	123	244	107	148	251	148
	경도 (Gardner)	70.1	79.3	40.4	85.7	69.8	79.2	70.3	69.7	80.3	69.6
	용매 양	X	Z ₄	A	Z ₄ Z ₃	Z ₁	Z ₂ Z ₁	V~W	U~V	W~X	U
	가교제	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트
	혼합비	60	43	210	25	51	48	60	60	43	60
평가 결과	외관	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	광택도	97	96	97	97	97	96	97	97	95	95
	경도	H	F	H	H	F	HB	F	2H	H	HB
	φ 2mm	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	내충격성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(강제 진동동안의 온도 및 시간)		80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
(내용메싱 출현까지의 시간)		1H	2H	1H	1H	4H	2H	1H	1H	2H	1H

[표 2]

		선시에									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
폴리올 (Al)	중합가능한 올포화 단량체 (부)	MAA	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.6	1.6	3.2	3.2
		HEMA	27	27	27	27	27	25	27.8	27	27
		HPMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		HEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		PX-I	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		4MeOHCHMMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		St	20	65	20	—	20	30	20	20	20
		CHMA	26.8	—	40	58	26.8	40	50.6	40	39
		IB-X	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		MMA	10	—	—	—	—	—	—	—	—
		t-BMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		i-BMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		BMA	13	4.8	9.8	—	23	10	—	9.8	9.8
		BA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		LMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
폴리올		2EHA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		LA-82	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Tg	73	73	73	50	78	65	79	73	73
		Ac-Mn	4000	4000	4000	4000	4000	4000	5000	4000	4000
		OHV	117	117	117	119	117	97	120	117	117
		폴리에테르 폴리올(B)(PPG)	G-700	G-700	P-400	G-700	G-700	G-700	EDP-1100	G-700/P-400	G-700
		Ac/PPG (wt%)	100/40	100/40	100/40	100/40	100/40	100/40	100/40	100/30/10	100/40
		중 OHV	148	148	148	149	148	134	150	151	148
		NV (%)	70	70.5	69.4	69.9	70.1	70.1	70.2	69.6	70.5
		점도 (Gardner)	X~Y	Y~Z	O~P	W~X	X~Y	Z+	Y~Z	U~V	Y
		용매 양	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트
		가교제	60	60	60	60	60	43	60	60	60
		혼합비	N3300	N3300	N3300	N3300	N3300	BL3175 Cymel 235	N3300	N3300	N3300
평가 결과	외관	등량	등량	등량	등량	등량	등량	80/20	등량	등량	등량
	광택도	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	경도	97	97	97	97	97	94	98	97	97	97
	φ 2mm	H	2H	F	F	H	H	H8	H	H	H
	내충격성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
(강제된 건조 동안의 온도 및 시간)		80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	160℃	160℃	80℃	80℃	80℃
(내용매성 출현까지의 시간)		1H	1H	2H	1H	1H	0.5H	0.5H	1H	2H	1H

[표 3]

플리울 (A1) 또는 (A2)	중합가능한 분포화 단량체 (부)	점사예									
		21	22	23	24	25	26	27			
플리울	MAA	0.9	3.2	3.2	3.2	3.2	—	2.1			
	HEMA	39	27	27	27	27	—	—			
	HPMA	—	—	—	—	—	31	31			
	HEA	—	—	—	—	—	—	—			
	PX-1	5.0	—	—	—	—	—	—			
	4MeOHCHMMA	—	—	—	—	—	—	—			
	St	—	20	20	20	—	5	20			
	CHMA	—	—	—	—	—	—	46.9			
	4MCHMMA	—	40	—	—	—	—	—			
	CHMMA	—	—	40	—	—	—	—			
용매 용매 양 가교제 혼합비	CHA	—	—	—	27.4	—	—	—			
	IB-X	—	—	—	—	—	—	—			
	MMA	—	—	—	—	—	—	—			
	1-BMA	35.0	—	—	—	61.3	59.2	—			
	1-BMA	4.6	—	—	22.4	—	—	—			
	BMA	—	9.8	9.8	9.8	—	—	—			
	BA	—	—	—	—	—	—	—			
	LMA	15.5	—	—	—	—	—	—			
	2EHA	—	—	—	—	8.5	4.8	—			
	LA-82	—	—	—	—	—	—	—			
플리울	Tg	42	51	57	60	73	70	67			
	Ac-Mn	3000	4000	4000	4000	4000	3000	3000			
	OHV	190	117	117	117	148	121	121			
	Polyether polyol (B) (PPG)	—	—	—	—	—	—	—			
	Ac/PPG (wt%)	100/20	G-700	G-700	G-700	G-700	G-700	G-700			
	중 OHV	168	148	148	148	148	156	151			
	NV (%)	69.5	69.5	69.1	70.1	70.0	74.1	69.3			
	점도 (Gardner)	X~Y	T~U	V~W	W~X	U~V	P~Q	T~U			
	용매	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트			
	가교제	N3300	N3300	N3300	N3300	N3300	N3300	N3300			
평가 결과	혼합비	등량	등량	등량	등량	등량	등량	등량			
	외관	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
	광택도	93	98	98	97	92	93	97			
	경도	HB	H	H	F	B	B	H			
	φ2mm	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
	내충격성	○	○	○	○	○	○	○			
	강제 건조를 위한 온도 및 시간	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃			
	내용매성 용액까지의 시간	2H	1H	1H	1H	1H	5H	2H			

[표 4]

		비교예		
		1	2	3
폴리올 (A1)	중합가능한 불포화 단량체 (부)	MAA	3.2	3.2
		HEMA	—	15
		HPMA	30	—
		HEA	—	—
		PX-1	—	—
		4MeOHCHMMA	—	—
		St	10	20
		CHMA	45	40
		IB-X	—	—
		MMA	—	45.3
폴리올 (A2)		t-BMA	—	—
		i-BMA	—	10
		BMA	—	14.5
		BA	—	—
		LMA	—	—
		2EHA	14.3	—
		Tg	34	73
		Ac-Mn	3000	4000
		OHV	117	65
		폴리에테르 폴리올 (B) (PPG)	—	G-700
폴리올		Ac/PPG (wt%)	100/0	100/150
		중 OHV	117	148
		NV (%)	70.5	79.2
		점도 (Gardner)	Z ₂ ~Z ₄	P~Q
		용매 양	n-부틸 아세테이트	n-부틸 아세테이트
		가교제	43	0
		혼합비	N3300	N3300
			등량	등량
			외관	◎
			광택도	98
평가 결과			경도	2H
			φ 2mm	x
			내충격성	x
			강제 건조를 위한 온도 및 시간	80℃ 80℃
			내용메성 출현까지의 시간	0.5H 3H
				80℃ 1H

표 1 내지 4 에서 하기의 기호들이 사용되었다:

중합가능한 불포화 단량체

MMA: 메틸 메타크릴레이트, HEMA: 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, HPMA: 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, HEA: 2-히드록시에틸 아크릴레이트, PX-1: 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4MeOHCHMMA: 4-메틸시클로헥실메틸 아크릴레이트, St: 스티렌, CHMA: 시클로헥실 메타크릴레이트, IB-X: 이소보르닐 메타크릴레이트, MMA: 메틸 메타크릴레이트, t-BMA: tert-부틸 메타크릴레이트, i-BMA: 이소부틸 메타크릴레이트, BMA: n-부틸 메타크릴레이트, BA: n-부틸 아크릴레이트, LMA: n-라우릴 메타크릴레이트, 2EHA: 2-에틸헥실 아크릴레이트, LA-82: Adek astab LA-82(상품명: Asahi Denka Kogyo 제품), 4MCHMMA: 4-메틸시클로헥실메틸 메타크릴레이트, CHMMA: 시클로헥실메틸 메타크릴레이트, CHA: 시클로헥실 아크릴레이트.

폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)

Tg: 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)의 유리 전이 온도, Ac-Mn: 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)의 수평균 분자량, OHV: 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)의 히드록실값.

(폴리에테르 폴리올 (B))

PPG: 폴리에테르 폴리올, G-700: (상품명, Asahi Denka Kogyo 제품), G-3000: (상품명, Asahi Denka Kogyo 제품), P-400: (상품명, Asahi Denka Kogyo 제품), EDP-1100: (상품명, Asahi Denka Kogyo 제품).

폴리올

Ac/PPG: 폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2)/폴리에테르 폴리올 (B) 중량비, 중 OHV: 폴리올의 히드록실값, NV (%): 코팅용 수지 조성물의 비휘발성 물질 함량, Vis(가드너, Gardner): 가드너 튜브를 사용하여 25 ℃ 에서 측정된 코팅용 수지 조성물의 점도.

용매 양

폴리올 (A1) 또는 폴리올 (A2) 100 중량부에 대해 첨가된 용매의 양(부).

가교제

N 3300 : 상품명 Sumidur N 3300, Sumitomo Bayer Urethane 제품, BL 3175 : 상품명 Sumidur BL 3175, Sumitomo Bayer Urethane 제품, C yme1 325 : 상품명, Mitsui Cytec 제품.

평가 결과

경도 : 연필 경도.

φ2 mm : 결과는 JIS K 5400 8.1 (막대 두께: 2 mm)에서 규정된 유연 테스트로 주어짐.

강제 건조의 온도 및 시간(물리적 특성 발생까지의 시간) : 강제 건조가 수행된 온도 및 내용매성 발생까지의 시간.

표 1, 표2, 및 표3 에서 명백한 것처럼, 실시예 1 내지 27 의 경화가능한 코팅 조성물은 경도 및 광택과 같은 기본적인 성능 특성에서 우수하고 및 추가적으로 양호한 유연성을 가지는 코팅물을 형성할 수 있는 것이 발견되었다. 폴리에테르 폴리올 (A1)이 시클로알킬 구조를 가질 때, 높은 내후성을 가진 코팅 필름이 얻어질 수 있음이 또한 발견되었다. 폴리에테르 폴리올 (A1) 대신에 폴리에테르 폴리올 (A2)를 사용하여 동일한 효과를 얻을 수 있으며, 폴리에테르 (A2)의 사용은 하이 솔리드 조성물을 얻는 관점에서 더욱 바람직하다.

표 4 에서 명백한 것처럼, 폴리에테르 폴리올 (B)이 함유되지 않은 비교예 1 의 경화가능한 코팅 조성물을 사용하여 형성된 경화된 코팅 필름은 경도가 높지만, 유연성이 불량했다. 폴리에테르 폴리올 (B)의 비율이 폴리에테르 폴리올 (A1)과 비교하여 높은, 비교예 2 의 경화가능한 코팅 조성물을 사용하여 형성된 경화된 코팅 필름은 경도가 낮았다. 비교예 3 의 경화가능한 코팅 조성물로부터 얻어진 코팅 필름은 경도가 낮았다.

실시예 28 및 29

표 5 에 따라, 실시예 5 또는 실시예 26 에서 얻어진 코팅용 수지 조성물에서 경화제로서 Sumidur N 3300 을, 코팅용 수지 조성물내의 히드록실기와 이소시아네이트기의 당량비가 1:1 이 되는 양으로 혼합하고, 추가적으로 온도-감응성 촉매 모노-n-부틸틴 지방산 염(상품명: SCAT-24, Sankyo Yuki Gosei 제품)을 표 5 에 명시된 첨가량으로 첨가하여 경화가능한 코팅 조성물을 제조하였다. 첨가량은 코팅용 수지 조성물의 10 0 중량%에 대해 ppm 의 단위로 보여진다. 수득된 각각의 경화가능한 코팅 조성물의 점도는 톨루엔/자일렌/n-부틸 아세테이트(중량비 = 1/1/1)를 함유하는 시너로 희석하여, 이와타(Iwata) 컵으로 10 초간 측정하는 것으로 조절하여, 공기 분사에 적용가능한 점도를 갖는 투명한 코팅 조성물을 얻었다.

그 후, 얻어진 각각의 투명한 코팅물을 흰색 판넬에 약 30 μm의 건조 필름 두께가 얻어지도록 공기분사하고, 그 후 실온에서 5 분간 유지하고, 강제 건조했다. 이렇게 생성된 각각의 코팅 필름은 양호한 외관을 가지며, 내용매성에 요구되는 강제 건조동안의 각각의 시간이 짧았다.

[표 5]

	실시예 28	실시예 29
사용된 수지	실시예 5	실시예 26
촉매량	5000 ppm	1000 ppm
외관	◎	◎
강제 건조동안의 온도 및 시간(물리적 특성의 발생까지의 시간)	80 °C ×20 분	80 °C ×30 분

실시예 30 내지 33

실시예 1, 실시예 5 또는 실시예 18 에서 얻어진 코팅용 수지 조성물에서 경화제로서 Sumidur N 3300을, 코팅용 수지 조성물내의 히드록실기와 이소시아네이트기 사이의 당량비가 1:1 이 되는 양으로 혼합하고, 추가적으로 표 6 에 각각 명시된 금속-함유 유기 화합물 및 산성 물질을 표 6 에 명시된 양으로 첨가하여, 경화가능한 코팅 조성물을 제조했다. 금속-함유 유기 화합물 및 산성 물질의 첨가량은 각각 코팅용 수지 조성물에서 고체 물질에 대해 ppm 의 단위로 보여진다. 각각의 수득된 경화가능한 코팅 조성물의 점도는 톨루엔/자일렌/n-부틸 아세테이트(중량비 = 1/1/1)를 함유하는 시너로 희석하여, 이와타(Iwata) 컵으로 10 초간 측정하는 것으로 조절하여, 공기 분사에 적용가능한 점도를 갖는 투명한 코팅을 얻었다.

그 후, 얻어진 각각의 투명한 코팅물을 흰색 판넬에 약 30 μm의 건조 필름 두께로 공기분사하고, 그 후 실온에서 5 분간 유지하고, 강제 건조시켰다. 이렇게 생성된 각각의 코팅 필름은 양호한 외관을 가지며, 내용매성에 필요한 각각의 강제 건조 시간이 짧았다.

[표 6]

	실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33
사용된 수지	실시예 1	실시예 1	실시예 5	실시예 18
금속-함유 유기 화합물 및 그들의 양(ppm/수지 고체)	DBTDL/1000 ppm	BiOct/1500 ppm	ZnOct/2000ppm	DBTDCI/500 ppm
산성 물질 및 그들의 양(ppm/수지 고체)	프로피온산/5000 ppm	프로피온산/15000 ppm	헥산산/10000 ppm	아세트산/15000 ppm
외관	◎	◎	◎	◎
강제 건조동안의 온도 및 시간(물리적 특성의 발생까지의 시간)	80 °C ×0.5H	80 °C ×0.5H	80 °C ×0.5H	80 °C ×0.5H

표 6에서 사용된 기호는 하기와 같다:

DBTDL: 디부틸틴 디라우레이트, DBTDCI:디부틸틴 디클로리드, BiOct: 비스무스 2-에틸헥사노에이트, ZnOct: 아연 2-에틸헥사노에이트.

발명의 효과

본 발명에 의하여, 코팅용 수지 조성물이 특정한 비율의 고리 구조를 갖는 폴리올 (A1) 을 함유할 때, 코팅용 수지 조성물이 고광택 및 높은 경도의 경화된 코팅을 얻을 수 있으며, 그것이 유연성을 제공할 수 있는 폴리에테르 폴리올 (B) 를 함유할 때, 높은 경도 및 동시에 양호한 유연성을 갖는 경화된 코팅 필름을 얻을 수 있고, 추가적으로 폴리올 (A1) 이 고리 구조로서 다른 것들 중에서 시클로알킬기를 가질 때, 내후성이 추가적으로 개선될 수 있다. 또한, 폴리에테르 폴리올 (B) 가 특정한 양으로 사용될 때, 경화된 코팅 필름의 상기 언급된 물리적인 특성에 더하여 높은 고체 함량의 코팅용 수지 조성물이 얻어질 수 있다. 따라서, 본 발명의 코팅용 수지 조성물 및 경화가능한 코팅 조성물은 건물, 자동차, 배, 산업 장치 및 장비, 다양한 산업 제품 등에 적용될 때, 경도, 광택, 두께의 느낌, 및 내용매성과 같은 기본적인 성능 특성을 제공할 수 있으며, 기계적 충격에 대해 표면을 보호할 수 있고, 표면에 양호한 외관을 제공할 수 있으며, 보호성, 장식성 등의 기능을 유지시킴으로써, 제품 수명을 연장시킬 수 있고, 유지 비용을 감소시킬 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리올 (A1), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물로서,

상기 폴리올 (A1) 및 상기 폴리에테르 폴리올 (B) 사이의 중량비가 50/50 내지 90/10이고,

상기 폴리올 (A1) 및 폴리에테르 폴리올 (B)의 합과 용매 (C) 사이의 중량비가 40/60 내지 90/10 이며, 및

상기 폴리올 (A1) 은 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합 생성물을 함유하고,

상기 중합가능한 불포화 단량체 조성물은 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 5.0 내지 80.0 중량% 및 또다른 중합가능한 불포화 단량체 20.0 내지 95.0 중량%를 함유하며,

동시에 고리 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 상기 단량체 조성물 100 중량% 에 대해 10.0 내지 100.0 중량%로 갖는 것을 특징으로 하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 2.

폴리올 (A2), 폴리에테르 폴리올 (B) 및 용매 (C)를 함유하는 코팅용 수지 조성물로서,

상기 폴리올 (A2) 및 상기 폴리에테르 폴리올 (B) 사이의 중량비가 50/50 내지 90/10이고,

상기 폴리올 (A2) 및 폴리에테르 폴리올 (B)의 합과 용매 (C) 사이의 중량비가 40/60 내지 90/10 이며, 및

상기 폴리올 (A2) 은 중합가능한 불포화 단량체 조성물의 공중합 생성물을 함유하고,

상기 중합가능한 불포화 단량체 조성물은 히드록실-함유 중합가능한 불포화 단량체 20.0 내지 75.0 중량% 및 또다른 중합가능한 불포화 단량체 25.0 내지 80.0 중량%를 함유하며,

동시에 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체를 상기 단량체 조성물의 100 중량% 에 대해 25.0 내지 80.0 중량% 로 가지고,

상기 선형 분지된 구조-함유 중합가능한 불포화 단량체는 9.5 이하의 SP 값을 가지고, 유리 전이 온도(Tg)가 60 °C 이상인 동중 중합체를 제공할 수 있는 것을 특징으로 하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 폴리에테르 폴리올 (B)는 평균적으로 분자당 2 내지 4 개의 히드록실기를 가지며, 30 내지 600 mg KOH/g 의 평균 히드록실값을 갖는 폴리에테르 폴리올을 함유하는 것을 특징으로 하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 4.

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 따른 코팅용 수지 조성물 및 가교제를 함유하는 경화가능한 코팅 조성물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 가교제는 필수 구성성분으로서 (불록) 폴리아소시아네이트 화합물을 함유하고, 상기 경화가능한 코팅 조성물은 금속-함유 유기 화합물 및 산성 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화가능한 코팅 조성물.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 상기 가교제는 필수 구성성분으로서 (불록) 폴리아소시아네이트 화합물을 함유하고, 상기 경화가능한 코팅 조성물은 온도-감응성 촉매를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화가능한 코팅 조성물.